1916. No. 13.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 50. Heft 5.

DER GANZEN REIHE 355. BANDES 5. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

LEIPZIG, 1916.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.

(Ausgegeben am 25. Juli 1916.)

Inhalt.

		Seite
1.	Paul S. Epstein. Zur Theorie des Starkeffektes	489
2.	Erich Marx. Die Quadratwurzelgesetze der Alkaliflammen und die Theorie der Flammenleitung	521
3.	O. Lehmann. Plastizität fester Kristalle und erzwungene Homöotropie I. und II. Art	555
4.	Friedrich Kottler. Berichtigungen zur Arbeit „Fallende Bezugssysteme vom Standpunkte des Relativitätsprinzips“ . .	600

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

1916. № 13.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 50.

1. *Zur Theorie des Starkeffektes*[1]; *von Paul S. Epstein.*

Inhaltsübersicht: § 1. Einleitung. — § 2. Problemstellung. Der Satz von Jakobi. — § 3. Bewegungsgleichungen des Elektrons im Starkeffekt. — § 4. Nähere Betrachtung der Elektronenbahnen. — § 5. Die Quantenbedingungen. — § 6. Berechnung der Bahnenergie aus den Quantenbedingungen. — § 7. Aufspaltung der Linien im Starkeffekt. Vergleich mit der Erfahrung. — § 8. Polarisation und Intensität der Komponenten. — § 9. Schlußbemerkungen.

§ 1. Einleitung.

Die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Emission von Spektrallinien wurde im Jahre 1913 von J. Stark[2]) entdeckt. Auch später behielt Hr. Stark die Führung in der näheren Untersuchung dieser Erscheinung in seiner Hand[3]) und brachte sie durch sehr sorgfältige Aufnahmen der elektrischen Feinzerlegung der ersten vier Serienlinien des Wasserstoffs (H_α, H_β, H_γ, H_δ) zu einem gewissen Abschluß.[4]) Der Eindruck, den diese Entdeckung in der Fachwelt hervorbrachte, wurde besonders dadurch verstärkt, daß die damals herrschende, mit der Auffassung quasi-elastisch gebundener Elektronen operierende Theorie diesen Erscheinungen vollkommen ratlos gegenüberstand. Denn aus den quantitativen Verhältnissen und der Art der Abhängigkeit vom elektrischen Felde war es von vornherein klar, daß eine ältere Theorie „des elektrischen Analogons zum Zeemaneffekt" von W. Voigt[5]) hier als Erklärung nicht in Betracht kam.

1) Eine vorläufige Mitteilung der Resultate dieser Arbeit ist in der Physik. Zeitschr. 17. p. 148. 1916 erschienen.

2) J. Stark, Berl. Berichte 47. p. 932. 1913; Ann. d. Phys. 43. p. 965. 1914.

3) J. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. 43. p. 983. 1914; J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 43. p. 991 u. 1017. 1914; J. Stark, Ann. d. Phys. 48. p. 210. 1915.

4) J. Stark, Gött. Nachr. p. 427. 1914; Ann. d. Phys. 48. p. 193. 1915.

5) W. Voigt, Ann. d. Phys. 4. p. 197. 1901.

Man mußte sich daher nach neuen Grundlagen für die Theorie des Starkeffektes umsehen, und es ist das Verdienst E. Warburgs[1]), darauf hingewiesen zu haben, daß diese Grundlagen in einer kurz vorher von Bohr[2]) gemachten Anwendung der Quantentheorie auf die Atomistik, dem sog. Bohrschen Atommodell, zu suchen seien. Die Behandlung des Starkeffektes auf Grund dieses Modells wurde von Bohr[3]) selbst angefaßt, welcher in seiner letzten Arbeit bereits zu einer die Lagen der stärksten Komponenten gut wiedergebenden Formel gelangt. Zu einer erschöpfenden Theorie dieser Erscheinungen besaß indessen Bohr noch nicht die vollständigen begrifflichen Hilfsmittel, welche in Form einer Erweiterung der Quantenansätze auf mehrere Freiheitsgrade erst in wichtigen Arbeiten der Herren A. Sommerfeld[4]) und M. Planck[5]) gegeben wurden. Der erstere hat bereits die Anwendbarkeit seiner Gesichtspunkte auf den Starkeffekt betont und gezeigt, daß dieselben ein Anwachsen der Komponentenzahl mit der Seriennummer einer spektralen Linie erwarten lassen.[6])

Unsere Theorie geht von der Betrachtung eines aus einem einzigen Kern und einem einzigen Elektron bestehenden Atoms aus. Zunächst schaffen wir uns Klarheit über Form und Eigenschaften der Bahn, welche das Elektron um den Kern unter der gleichzeitigen Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes beschreibt, wobei im Sinne von Bohr von einem Energieverlust durch Strahlung abgesehen wird (§§ 3, 4). Sodann schreiten wir zur Auswahl der *statischen Bahnen*, d. h. der Bahnen, die gewissen Quantenbedingungen genügen und von der Quantentheorie als allein möglich (bzw. besonders wahrscheinlich) angesehen werden (§§ 5, 6). Bei der Aufstellung dieser Bedingungen schließen wir uns den Ideen der erwähnten Arbeit von Sommerfeld aufs engste an und übernehmen insbesondere die Form seines Quantenansatzes:

$$\int p_i \, dq_i = n h \,, \tag{1}$$

1) E. Warburg, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**. p. 1259. 1913.
2) N. Bohr, Phil. Mag. **26**. p. 1, 476 u. 857. 1913.
3) N. Bohr, Phil. Mag. **27**. p. 506. 1914; **30**. p. 404. 1915.
4) A. Sommerfeld, Münchener Ber. p. 425 u. 459. 1915.
5) M. Planck, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **17**. p. 407 u. 438. 1915; Berliner Ber. p. 909. 1915.
6) A. Sommerfeld, l. c. p. 429.

wo q_i eine (kanonische) Lagenkoordinate, p_i den zugehörigen Impuls, h das Planckssche Wirkungsquantum und n eine ganze Zahl bedeutet. Entsprechend den drei Freiheitsgraden unseres Elektrons haben wir *drei Quantenbedingungen* von der Form (1) anzusetzen.[1]) Eine Erweiterung und Vertiefung dieses Ansatzes liegt bei uns insofern vor, als wir für eine neue Klasse von Problemen den Integrationsweg angeben können, über welchen das Integral (1) zu erstrecken ist. Bis jetzt war es nämlich nur für periodische Bahnen ganz klar, wie die Bedingung (1) zu handhaben ist. Das von uns im folgenden zu behandelnde Problem gehört zu einer Klasse von Bewegungen, die nach Charlier als *Librationen*[2]) bezeichnet werden. Damit ist gemeint, daß gewisse Lagenkoordinaten der Bahn zwischen zwei festen Grenzwerten quasi-periodisch hin und her schwanken. *Der wesentliche Gedanke der folgenden Ausführungen besteht nun darin, daß wir das Integral* (1) *in diesen ausgezeichneten Koordinaten über einen Bahnabschnitt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Berührungen desselben Grenzwertes erstrecken.* Mathematisch gesprochen gehören hierher (mit praktisch belanglosen Einschränkungen) diejenigen Fälle, in welchen sich die Hamiltonschen kanonischen Gleichungen durch Separation der Variablen integrieren lassen[3]), und unsere ausgezeichneten Koordinaten sind gerade die, durch deren Einführung diese Separation erreicht wird. Wir werden sehen, daß in allen diesen Fällen die Energie durch die Quantenzahlen (n_1, n_2, n_3, entsprechend den drei Freiheitsgraden) der Bedingungen (1) vollständig bestimmt ist.

In der Bestimmung der Energie einer statischen Bahn im Starkeffekt, deren *negativen* Wert wir mit A bezeichnen, gipfeln unsere Rechnungen. Den Übergang zu den emittierten

1) A. Sommerfeld rechnet in seinen allgemeinen Betrachtungen über den Starkeffekt nur mit zwei Quantenzahlen n, n'; unsere Betrachtungsweise liegt aber, insofern als sie drei Parameter einführt, durchaus in seinem und dem Planckschen Sinn, enthält also in diesem Punkte keine wesentliche Erweiterung.

2) C. L. Charlier, Die Mechanik des Himmels. Bd. I. p. 94. Leipzig 1902.

3) Bekanntlich hat P. Stäckel (Compt. rend. **116.** p. 485. 1893; **121.** p. 489. 1895), die Bedingungen für die Möglichkeit der Separation in einer für die Bedürfnisse der Praxis ausreichenden Allgemeinheit aufgestellt.

Wellenlängen bewerkstelligen wir durch einen zweiten Quantenansatz, die *„Frequenzbedingung"*, indem wir mit Bohr und Sommerfeld annehmen, daß Strahlung nur während des Überganges des Elektrons zwischen zwei statischen Bahnen stattfindet, und daß sich die Schwingungszahl ν aus der Energiedifferenz dieser Bahnen gemäß der Gleichung bestimmt:

$$A_2 - A_1 = h\nu \,. \tag{2}$$

Den Schluß (§§ 7, 8, 9) bildet die physikalische Diskussion der Resultate und deren Vergleich mit der Erfahrung.

§ 2. Problemstellung. Der Satz von Jakobi.

Wir wollen, den Verhältnissen im Starkeffekt entsprechend, die Bewegung eines Elektrons unter der Wirkung eines festen Anziehungszentrums und eines homogenen elektrischen Feldes untersuchen. Streng genommen, ist der Atomkern gegen das Elektron nicht unendlich schwer und führt selbst Bewegungen um den gemeinsamen Schwerpunkt aus. Die Berücksichtigung dieser Mitbewegung würde keine neuen mathematischen Schwierigkeiten bedingen, jedoch eine unnötige Komplikation der Schreibweise, da sie für die Aufspaltung im Starkeffekt eine Korrektion ergibt, die in ihrer Kleinheit weit außerhalb jeder Meßmöglichkeit liegt.

Die Ladung des Elektrons sei $-e$, die des Kernes $+\varkappa e$, die Feldstärke des homogenen Feldes E. Wir wählen den festen Punkt als Nullpunkt und die Richtung der Kraft E als Achse (x-Richtung) eines zylindrischen Koordinatensystems (x, y, φ). Dann ist die potentielle Energie des Elektrons:

$$U = -\frac{\varkappa e^2}{r} - eEx \,, \tag{3}$$

wenn

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

die Entfernung vom Nullpunkt bezeichnet (Fig. 1, p. 498). Die kinetische Energie ist:

$$T = \frac{m v^2}{2} = \frac{m \dot{s}^2}{2} \,, \tag{4}$$

wo m die Masse des Elektrons, v die Geschwindigkeit, s ein Segment seiner Bahn bedeutet und durch einen Punkt die

Ableitung nach der Zeit (t) angedeutet wird. Die Gesamtenergie

$$H = T + U \tag{5}$$

wird als Hamiltonsche Funktion bezeichnet, wenn man als Variable drei (kanonische) Lagenkoordinaten q_1, q_2, q_3 und drei Impulse:

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{6}$$

einführt. Für die Funktion $H(p_i, q_i)$ gelten bekanntlich die Hamiltonschen kanonischen Gleichungen:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \tag{7}$$

Jakobi hat eine für unseren Fall sehr bequeme Integrationsmethode der kanonischen Gleichungen angegeben, welche darauf beruht, daß die Gleichungen (7) die charakteristischen Gleichungen einer partiellen Differentialgleichung erster Ordnung sind. Im allgemeinen Fall kann man die Hamiltonsche Funktion so schreiben:

$$H(p_1, p_2, \ldots p_n; q_1, q_2, \ldots q_n; t). \tag{8}$$

Jakobi hat nun gezeigt, daß wenn man setzt:

$$p_i = \frac{\partial V}{\partial q_i}, \tag{9}$$

man das Problem auf die Integration der folgenden Differentialgleichung zurückführen kann:

$$\frac{\partial V}{\partial t} + H\left(\frac{\partial V}{\partial q_1}, \frac{\partial V}{\partial q_2}, \ldots \frac{\partial V}{\partial q_n}; q_1, q_2, \ldots q_n; t\right) = 0. \tag{10}$$

Der Satz von Jakobi läßt sich in folgenderweise aussprechen[1]):

Es sei (die Jakobische Wirkungsfunktion) V *durch die Gleichung* (10) *als Funktion der unabhängigen Variablen* $q_1, q_2, \ldots q_n, t$ *gegeben. Wenn man ein vollständiges Integral dieser Gleichung*:

$$V(q_1, q_2, \ldots q_n, t; a_1, a_2, \ldots a_n) + \text{const.} \tag{11}$$

---

1) Vgl. z. B. P. Appell, Mécanique rationelle. II. p. 400. Paris 1904. Die bei uns benutzten Bezeichnungen stammen von Jakobi; bei anderen Autoren findet man gelegentlich für V den Buchstaben S.

mit n willkürlichen Konstanten $a_1, a_2, \ldots a_n$ kennt, von denen keine eine additive Konstante ist, so sind die allgemeinen Integrale der kanonischen Gleichungen (7):

$$\frac{\partial V}{\partial a_1} = b_1, \quad \frac{\partial V}{\partial a_2} = b_2, \quad \ldots \quad \frac{\partial V}{\partial a_n} = b_n, \tag{12}$$

$$p_1 = \frac{\partial V}{\partial q_1}, \quad p_2 = \frac{\partial V}{\partial q_2}, \quad \ldots \quad p_n = \frac{\partial V}{\partial q_n}. \tag{9'}$$

mit 2n willkürlichen Konstanten.

In unserem besonderen Fall geht die Zeit nicht explizite in den Ausdruck der Hamiltonschen Funktion ein. Man kann deshalb setzen:

$$V = At + W, \tag{13}$$

wodurch sich die Jakobische Gleichung auf die folgende Form reduziert:

$$A + H\left(\frac{\partial W}{\partial q_1}, \frac{\partial W}{\partial q_2}, \frac{\partial W}{\partial q_3}; q_1, q_2, q_3\right) = 0. \tag{14}$$

Die Konstante A bedeutet offenbar die mit *negativem* Vorzeichen versehene Energie des Elektrons. Neben ihr müssen noch zwei weitere nichtadditive Konstanten im Integralausdruck:

$$W(q_1, q_2, q_3; A, \alpha, \beta) \tag{15}$$

auftreten. Die Bahngleichungen des Elektrons finden wir dann nach obiger Vorschrift durch Differentiation nach diesen Konstanten:

$$\frac{\partial W}{\partial A} + t = t_0, \quad \frac{\partial W}{\partial \alpha} = \alpha', \quad \frac{\partial W}{\partial \beta} = \beta', \tag{16}$$

Während für die Impulse die Beziehungen gelten:

$$p_1 = \frac{\partial W}{\partial q_1}, \quad p_2 = \frac{\partial W}{\partial q_2}, \quad p_3 = \frac{\partial W}{\partial q_3}. \tag{17}$$

Besonders einfache Verhältnisse liegen dann vor, wenn sich W als Summe dreier Summanden, von denen jeder resp. nur von q_1, q_2, q_3 abhängt, darstellen läßt:

$$W = W_1(q_1) + W_2(q_2) + W_3(q_3), \tag{18}$$

da sich dann die Funktionen W_1, W_2, W_3 aus drei gewöhnlichen Differentialgleichungen berechnen. Schon Jakobi selbst hat gezeigt, daß im Falle der Bewegung eines Massenpunktes unter der Wirkung zweier festen Anziehungszentren sich eine

solche *„Separation der Variablen"* durch Einführung elliptischer Koordinaten erreichen läßt. Unser Fall geht aus dem Jakobischen hervor, wenn das eine Anziehungszentrum ins Unendliche verlegt wird. Die elliptischen Koordinaten arten dabei in parabolische aus.

§ 3. Bewegungsgleichungen des Elektrons im Starkeffekt.

In § 2 haben wir die Lagen in der Meridianebene eines Zylinderkoordinatensystems durch die cartesischen Parameter x, y gekennzeichnet. Wir gehen jetzt zu parabolischen Koordinaten durch die Beziehung über (vgl. Fig. 1):

$$x + i\,y = \tfrac{1}{2}\,(\xi + i\,\eta)^2\,, \tag{19}$$

woher:

$$\left\{\begin{aligned} x &= \frac{\xi^2 - \eta^2}{2}\,,\\ y &= \xi\,\eta\,,\\ r &= \sqrt{x^2 + y^2} = \frac{\xi^2 + \eta^2}{2}\,, \end{aligned}\right. \tag{20}$$

$$\left\{\begin{aligned} d\,s^2 &= (dx + i\,dy)\,(dx - i\,dy) + y^2\,d\,\varphi^2\\ &= \tfrac{1}{4}\,(\xi^2 + \eta^2)\,(d\,\xi^2 + d\,\eta^2) + \xi^2\,\eta^2\,d\,\varphi^2\,. \end{aligned}\right. \tag{21}$$

Nach (3) und (4) sind in dieser Schreibweise die kinetische und potentielle Energie:

$$T = \frac{m}{8}\,(\xi^2 + \eta^2)\left[\dot{\xi}^2 + \dot{\eta}^2 + \frac{\xi^2\,\eta^2}{\xi^2 + \eta^2}\,\dot{\varphi}^2\right], \tag{22}$$

$$U = -\,\frac{4\,x\,e^2 + e\,E\,(\xi^4 - \eta^4)}{2\,(\xi^2 + \eta^2)}\,. \tag{23}$$

Für die Bildung der Hamiltonschen Funktion müssen wir an Stelle der Geschwindigkeiten durch die Beziehungen (6) die Impulse als Variable einführen:

$$\left\{\begin{aligned} p_\xi &= \frac{\partial\,T}{\partial\,\dot{\xi}} = \frac{m}{4}\,(\xi^2 + \eta^2)\,\dot{\xi}\,; \quad p_\eta = \frac{\partial\,T}{\partial\,\dot{\eta}} = \frac{m}{4}\,(\xi^2 + \eta^2)\,\dot{\eta}\,;\\ p_\varphi &= \frac{\partial\,T}{\partial\,\dot{\varphi}} = \frac{m}{4}\,\xi^2\,\eta^2\,\dot{\varphi}\,. \end{aligned}\right. \tag{24}$$

Das ergibt:

$$\left\{\begin{aligned} H &= T + U = \frac{1}{2\,m\,(\xi^2 + \eta^2)}\\ &\cdot\left[p_\xi^{\,2} + p_\eta^{\,2} + \left(\frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{\eta^2}\right) p_\varphi^{\,2} - 4\,x\,m\,e^2 - m\,e\,E\,(\xi^4 - \eta^4)\right]. \end{aligned}\right. \tag{25}$$

Nach Vorschrift des § 2 bilden wir jetzt gemäß (14) die Jakobische Gleichung:

$$(26)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{2m(\xi^2+\eta^2)}\left\{\left(\frac{\partial W}{\partial \xi}\right)^2+\left(\frac{\partial W}{\partial \eta}\right)^2\right. \\ &\left.+\left(\frac{1}{\xi^2}+\frac{1}{\eta^2}\right)\left(\frac{\partial W}{\partial \varphi}\right)^2-4\varkappa m e^2-meE(\xi^4-\eta^4)\right\}+A=0. \end{aligned}\right.$$

Man sieht sofort, daß durch den Ansatz

$$(27)\qquad W=\sqrt{m}\,\alpha\varphi+W_1(\xi)+W_2(\eta)$$

eine Separation der Variablen bewirkt wird; dabei bedeutet $\sqrt{m}\alpha$ die Flächenkonstante in der Bewegung um die x-Richtung. In der Tat, aus:

$$(28)\quad \left\{ \begin{aligned} &A+\frac{1}{2m(\xi^2+\eta^2)}\left\{\left(\frac{dW_1}{d\xi}\right)^2+\left(\frac{dW_2}{d\eta}\right)^2\right. \\ &\left.+\left(\frac{1}{\xi^2}+\frac{1}{\eta^2}\right)m\alpha^2-4\varkappa m e^2-meE(\xi^4-\xi^4)\right\}=0 \end{aligned}\right.$$

erhält man:

$$(29)\quad \left\{ \begin{aligned} &\left[\left(\frac{dW_1}{d\xi}\right)^2-2\varkappa m e^2+2mA\xi^2-meE\xi^4+\frac{m\alpha^2}{\xi^2}\right] \\ &\quad=-\left[\left(\frac{dW_2}{d\eta}\right)^2-2\varkappa m e^2-2mA\eta^2+meE\eta^4+\frac{m\alpha^2}{\eta^2}\right]. \end{aligned}\right.$$

Die linke Seite ist eine Funktion von ξ allein, die rechte von η allein. Das ist nur dann möglich, wenn sie beide einer und derselben Konstanten $(me^2\beta)$ gleich sind. Also:

$$(30)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{dW}{d\xi}=\sqrt{m}\cdot\sqrt{2e^2(\varkappa+\beta)-2A\xi^2+eE\xi^4-\alpha^2/\xi^2}=\sqrt{m}f_1(\xi), \\ &\frac{dW}{d\eta}=\sqrt{m}\cdot\sqrt{2e^2(\varkappa-\beta)-2A\eta^2-eE\eta^4-\alpha^2/\eta^2}=\sqrt{m}f_2(\eta). \end{aligned}\right.$$

woher nach (27):

$$(31)\qquad \frac{1}{\sqrt{m}}W=\alpha\varphi+\int_0^{\xi}\sqrt{f_1(\xi)}\,d\xi+\int_0^{\eta}\sqrt{f_2(\eta)}\,d\eta.$$

Hieraus erhalten wir nach (16) sofort die gesuchten Bewegungsgleichungen durch Differentiation nach den Konstanten β, α und A (für die in (16) mit α' bezeichnete Konstante schreiben wir jetzt φ_0):

$$(32)\qquad \int_0^{\xi}\frac{d\xi}{\sqrt{f_1(\xi)}}-\int_0^{\eta}\frac{d\eta}{\sqrt{f_2(\eta)}}=\beta',$$

$$(33)\qquad \int_0^{\xi} \frac{1}{\sqrt{f_1(\xi)}} \cdot \frac{d\xi}{\xi^2} + \int_0^{\eta} \frac{1}{\sqrt{f_2(\eta)}} \cdot \frac{d\eta}{\eta^2} = \frac{\varphi - \varphi_0}{\alpha},$$

$$(34)\qquad \int_0^{\xi} \frac{\xi^2\, d\xi}{\sqrt{f_1(\xi)}} + \int_0^{\eta} \frac{\eta^2\, d\eta}{\sqrt{f_2(\eta)}} = t - t_0.$$

Die erste dieser Gleichungen gibt uns die Bahn, in der mit dem Elektron rotierenden Meridianebene; die zweite gibt den zu einem Koordinatenpaar (ξ, η) gehörenden Azimut φ; die dritte orientiert über den zeitlichen Ablauf der Bewegung. Von diesen drei Gleichungen interessiert uns nur die erste. Wir wollen sie jetzt näher betrachten, um uns über die Verhältnisse in der mitrotierenden Meridianebene zu unterrichten.

§ 4. Nähere Betrachtungen der Elektronenbahnen.

Die Wendepunkte der Bahn, in denen sie eine gemeinsame Tangente mit einer der Parabeln $\xi = \text{const.}$ oder $\eta = \text{const.}$ hat, werden bestimmt durch das Verschwinden einer der Ausdrücke:

$$(35)\qquad \frac{d\xi}{d\eta} = \sqrt{\frac{f_1(\xi)}{f_2(\eta)}} \quad \text{und} \quad \frac{d\eta}{d\xi} = \sqrt{\frac{f_2(\eta)}{f_1(\xi)}},$$

also durch die Nullstellen der Funktionen $f_1(\xi)$ und $f_2(\eta)$. Diese sind Polynome dritten Grades in ξ^2 bzw. η^2, so daß man sie nach (30) auch so schreiben kann:

$$(36)\qquad \begin{cases} f_1(\xi) = \dfrac{eE}{\xi^2}(\xi^2 - \xi_1^2)(\xi^2 - \xi_2^2)(\xi^2 - \xi_3^2), \\ f_2(\eta) = -\dfrac{eE}{\eta^2}(\eta^2 - \eta_1^2)(\eta_2^2 - \eta_3^2)(\eta^2 - \eta_3^2). \end{cases}$$

In unserem Fall sind alle drei Wurzeln reell. Ist das äußere homogene Feld E schwach im Vergleich zu der Anziehung des Zentrums $(\varkappa e/r^2)$, so wird die äußerste Wurzel ξ_3^2 (bzw. η_3^2) dem Absolutwert nach sehr groß[1]), die beiden anderen sind dann wenig verschieden von ihrem Werte bei verschwindendem E, d. h. von den Grenzparabeln, welche das Elektron bei Keplerscher Bewegung erreichen würde. Die dieser Bewegung benachbarten Bahnen im Starkeffekt sind also so beschaffen,

1) Dabei wird η_3^2 negativ, entspricht also keinem physikalisch möglichen Wert von η; dagegen ist ξ_3^2 positiv.

daß *das Elektron stets in dem in Fig. 1 veranschaulichten krummlinigen Rechteck $ABCD$ zwischen den Parabelpaaren ξ_1, ξ_2 und η_1, η_2 eingeschlossen bleibt und zwischen diesen Grenzen, unter jedesmaliger Erreichung derselben, hin und her pendelt.* Nach einem allgemeinen Satz von Stäckel wird dabei der bei Umdrehung der Meridianebene um die x-Achse aus dem krummlinigen Rechteck entstehende Rotationskörper von der Bahn überall dicht erfüllt.

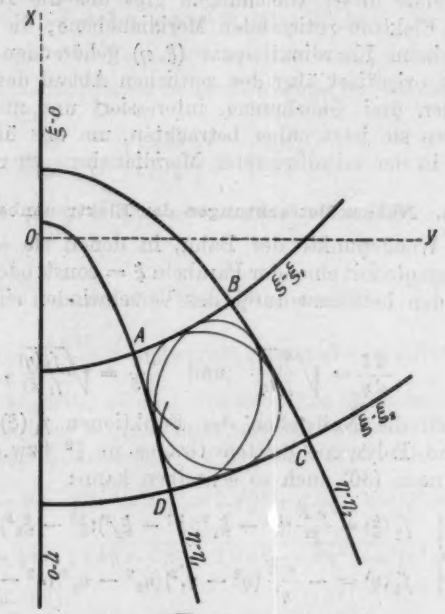

Fig. 1.

Im Interesse der letzten Paragraphen wollen wir noch auf einige Ausartungen der in Fig. 1 gegebenen allgemeinen Bahnform eingehen, indem wir die Fälle besprechen, wenn eines oder zwei der Wirkungsintegrale $W_1(\xi)$, $W_2(\eta)$, $W_3(\varphi)$ der Gleichungen (27) und (31) dauernd gleich Null sind:

a) $W_1(\xi) = 0$ oder $W_2(\eta) = 0$. Dieser Fall tritt ein, wenn eines der Polynome $f_1(\xi)$ oder $f_2(\eta)$ eine Doppelwurzel hat, so daß $\xi_1 = \xi_2$ oder $\eta_1 = \eta_2$ folgt. Das Viereck $ABCD$ artet dabei durch Zusammenrücken von zwei gegenüberliegenden

Seiten in ein Parabelsegment aus, so daß man dauernd $\xi = \xi_1 = \xi_2$ oder $\eta = \eta_1 = \eta_2$ hat. Die ganze Bewegung verläuft auf der Oberfläche eines Rotationsparaboloids zwischen zwei auf dieser Oberfläche gezogenen Grenzkreisen.

b) Es gilt gleichzeitig $W_1(\xi) = W_2(\eta) = 0$, d. h. $f_1(\xi)$ und $f_2(\eta)$ haben gleichzeitig Doppelwurzeln. Da diese Funktionen drei verfügbare Konstanten enthalten (A, α, β), so ist dieser Fall bei jedem vorgegebenen α möglich. Das Viereck $ABCD$ zieht sich dann auf einem einzigen Punkt zusammen, und das Elektron beschreibt eine zur x-Achse senkrechte Kreisbahn. Nach (30) würde sich bei Vernachlässigung des Gliedes mit E ergeben $\beta = 0$, $\xi_1 = \xi_2 = \eta_1 = \eta_2$: das bedeutet eine Bewegung in der Äquatorialebene $x = 0$. Bei endlichem, aber kleinem E ist die Kreisbahn entsprechend nur wenig gegen diese Ebene verschoben.

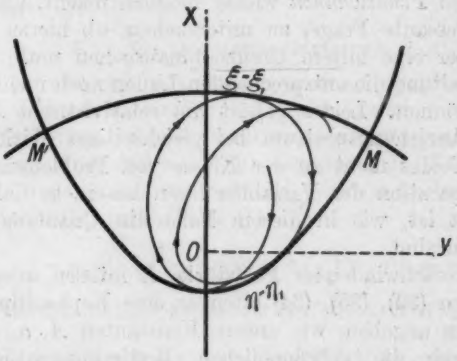

Fig. 2.

Überhaupt, wenn $W_1(\xi)$ und $W_2(\eta)$ den gleichen mittleren Zuwachs haben, so bedeutet dies, daß das krummlinige Viereck $ABCD$ in bezug auf die Äquatorialebene nahezu symmetrisch liegt.

c) $W_3(\varphi) = 0$, d. h. $a = 0$. In diesem Falle ist keine Rotationsbewegung um die x-Achse vorhanden, und die Bahn verläuft in einer festen Meridianebene (Fig. 2). Die Polynome $f_1(\xi)$ und $f_2(\eta)$ werden zweiten Grades, so daß eine der resp. Wurzeln wegfällt. Das Elektron bleibt deshalb, wie in Fig. 2 veranschaulicht, in einem Bogenzweieck eingeschlossen.

d) Gilt außer $W_3(\varphi) = 0$ noch $W_1(\xi) = 0$ oder $W_2(\eta) = 0$, so ist eine Doppelwurzel von $f_1(\xi)$ oder $f_2(\eta)$ nur dann möglich, wenn $\beta = \pm x$ und $\xi_1 = 0$ (oder $\eta_1 = 0$) wird. Eine der Grenzparabeln klappt also in eine doppeltdurchlaufene Strecke der x-Achse zusammen, und das Elektron pendelt in der x-Achse geradlinig zwischen zwei festen Punkten hin und her, wobei es dem Kern unendlich nahe kommt. Ohne ein äußeres elektrisches Feld ist eine solche Bahn (eine Keplerellipse von der Exzentrizität 1) aus relativistisch-energetischen Gründen unmöglich, weshalb sie auch Sommerfeld bei Berechnung der Dubletten von Spektrallinien nicht in Betracht zieht. Die Beobachtungen über den Starkeffekt zeigen aber, daß sie hier ohne jeden Zweifel auftreten, wenn auch die zu ihnen gehörenden Komponenten äußerst schwach sind (vgl. § 8). Es scheint, daß das Hinzutreten einer äußeren Kraft diese *Pendelbahnen* wieder möglich macht, und es wäre eine interessante Frage, zu untersuchen, ob hierzu die Feldstärke über eine untere Grenze hinausgehen muß, bei deren Unterschreitung die entsprechenden Linien noch nicht emittiert werden können. Leider gehört die relativistische Bewegung um ein Anziehungszentrum bei gleichzeitiger Wirkung eines äußeren Feldes nicht zu der Klasse von Problemen, die sich durch Separation der Variablen lösen lassen, so daß es noch unbekannt ist, wie in diesem Falle die Quantenansätze zu handhaben sind.

Bei verschwindender Feldstärke E müssen unsere Bahngleichungen (32), (33), (34) offenbar eine Keplerellipse liefern. Wir wollen angeben, wie unsere Konstanten A, α, β, β' sich dann durch die gebräuchlichen Bestimmungsstücke einer solchen ausdrücken. Es bezeichne p die Flächenkonstante in der Ellipsenbahn, ε die Exzentrizität; dann ist die Keplerellipse in Polarkoordinaten (r, ψ) ihrer Ebene gegeben durch die Gleichung:

$$r = \frac{p^2}{x e^2 m} \frac{1}{1 + \varepsilon \cos(\psi - \psi_0)}. \tag{37}$$

Es sei ferner Θ_0 der Winkel zwischen der Normalen zur Ellipsenbahn und unserer x-Richtung, ψ_0 der Winkel in der Ebene der Ellipse zwischen den Richtungen des Perihels und des Knotens (Schnittpunkt der Bahn mit der Äquatorialebene $x = 0$). Dann bedeuten unsere Konstanten:

Die negative Energie:

$$A_0 = \frac{m\varkappa^2\varepsilon^4(1-\varepsilon^2)}{2p^2}. \tag{38}$$

Die Flächenkonstante in der zur x-Achse senkrechten Ebene:

$$\sqrt{m}\cdot\alpha = p\cos\Theta_0,$$

$$\beta_0 = \varkappa\varepsilon\sin\Theta_0\sin\psi_0, \tag{39}$$

$$\left\{\begin{aligned}&\sin\left(\sqrt{8mA_0}\cdot\beta_0'\right)\\ &= \frac{2\varepsilon\sqrt{1-\varepsilon^2}\sin\Theta_0\cos\psi_0}{\sqrt{(\varepsilon^2-\varepsilon^2\sin^2\Theta_0\cos^2\psi_0+\sin^2\Theta_0)-4\varepsilon^2\sin^2\psi_0\sin^2\Theta_0}}.\end{aligned}\right. \tag{40}$$

Unsere obigen Erörterungen über die Form der Bahn im Starkeffekt zeigen, daß diese Keplerellipse bei nicht verschwindendem E eine schlechte Näherung der wirklichen Bewegung darstellt.

§ 5. Die Quantenbedingungen.

Jetzt müssen wir aus der Gesamtheit aller mechanisch möglichen Bahnen diejenigen auswählen, welche den Bohr-Sommerfeldschen Quantenbedingungen entsprechen. Wir wollen sie im Anschluß an Bohr als „statische Bahnen" bezeichnen. In der von Sommerfeld gegebenen Fassung sind die Quantenbedingungen nach (1):

$$\int p_\xi\,d\xi = n_1 h, \quad \int p_\eta\,d\eta = n_2 h, \quad \int p_\varphi\,d\varphi = n_3 h, \tag{41}$$

oder mit Berücksichtigung unserer Gleichungen (17) und (30):

$$\left\{\begin{aligned}&\sqrt{m}\int\sqrt{f_1(\xi)}\,d\xi = n_1 h, \quad \sqrt{m}\int\sqrt{f_2(\eta)}\,d\eta = n_2 h,\\ &\sqrt{m}\int\alpha\,d\varphi = n_3 h.\end{aligned}\right. \tag{42}$$

Wir stehen nun vor der wichtigen Frage nach dem Integrationsbereich dieser drei Integrale, auf welche uns die in den Fällen periodischer Bahnen gesammelte Erfahrung keine direkte Antwort gibt. Es zeigt sich indessen, daß schon die einfachste und nächstliegende Annahme zu einer vorzüglichen Übereinstimmung mit der Erfahrung führt. Betrachten wir nämlich die Koordinate ξ für sich allein, deren Werte wir uns etwa auf einer Geraden aufgetragen denken, so wird diese Gerade von dem Grenzpunkt ξ_1 bis zu dem anderen ξ_2 und

wieder zurück abwechselnd durchlaufen, genau so wie dies in der von Sommerfeld[1]) betrachteten periodischen Bewegung in der Keplerellipse für den Abstand vom Brennpunkt r der Fall ist. Es scheint uns deshalb das Plausibelste zu sein, die Integration in den Variablen ξ und η von ξ_1 bis ξ_2 (bzw. η_1, η_2) und wieder zurück zu erstrecken, dagegen in φ von 0 bis 2π.[2]) Die Einheitlichkeit in den drei Koordinaten kann durch Einführung von Hilfsvariablen für ξ und η, welche gleichfalls von 0 bis 2π variieren (wie wir sie übrigens bei der numerischen Rechnung wirklich benutzen werden) erreicht werden. Da die Impulse gleichzeitig mit $d\xi, d\eta$ das Vorzeichen wechseln, ergibt diese Annahme die Bedingungen:

$$(43)\quad \begin{cases} 2\sqrt{m}\int_{\xi_1}^{\xi_2}\sqrt{f_1(\xi)}\,d\xi = n_1 h, \quad 2\sqrt{m}\int_{\eta_1}^{\eta_2}\sqrt{f_2(\eta)}\,d\eta = n_2 h, \\ \sqrt{m}\int_0^{2\pi}\alpha\,d\varphi = n_3 h. \end{cases}$$

Wir wollen auf einen weiteren wichtigen Umstand hinweisen, der eine solche Wahl der Integrationsgrenzen noch ferner rechtfertigt: Planck[3]) führt bereits die wichtige Forderung ein, daß durch die Quantenzahlen die Energie bestimmt sein muß. Für uns wird dieses Desiderat sogar zur zwingenden Notwendigkeit, da wir für die Bestimmung der Wellenlängen die Bohrsche *„Frequenzbedingung"* (2) benutzen wollen. Wäre die Energie nicht vollkommen bestimmt, so wären überhaupt keine scharfen Spektrallinien möglich. Man sieht nun, daß diese Forderung durch die Bedingungen (43) von selbst erfüllt ist. Die Bewegungsgleichungen (32), (33), (34) des Elektrons enthalten zwar sechs Konstanten; von diesen kommen jedoch in unseren Quantenbedingungen nur drei vor, denn auch die Integrationsgrenzen sind als Wurzeln der Polynome $f_1(\xi)$ und $f_2(\eta)$

1) A. Sommerfeld, l. c.

2) Es ist zu bemerken, daß die relativistische Keplerbewegung gleichfalls zu der Klasse gehört, für welche sich die kanonischen Gleichungen durch Separation der Variablen integrieren lassen. Im Nachtrag zu seiner zweiten Abhandlung (l. c. p. 499) gibt Sommerfeld eine Wahl der Integrationsgrenzen für die Quantenbedingungen als möglich an, welche gute Übereinstimmung mit der Erfahrung liefert und sich in unseren Gesichtspunkt vollständig einordnet.

3) M. Planck, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 17. p. 409. 1915.

durch dieselben drei Konstanten bestimmt. Die drei Gleichungen (43) geben also die Abhängigkeit der Konstanten A, α, β, *von denen die eine die Energie bedeutet*, von den Quantenzahlen n_1, n_2, n_3.

Diese Bemerkung gilt für alle Fälle, in welchen die Integration der Hamiltonschen Gleichungen durch Separation der Variablen erreicht werden kann; denn nach den Ausführungen des § 2 sieht man leicht, daß dann jeder der n Impulse p_i eine Funktion der zugehörigen Lagenkoordinate q_i und der n willkürlichen Konstanten $a_1, a_2, \ldots . a_n$ ist, und daß die Librationsgrenzen (unsere Integrationsgrenzen) wiederum nur von diesen Konstanten abhängen. Von den weiteren n Konstanten, welche in die Bahngleichungen (12) eingehen, bleiben die Quantenbedingungen frei. Zu n vorgegebenen Quantenzahlen gehört also nicht etwa eine einzige statische Bahn, sondern ∞^n solcher Bahnen. Dieser Umstand widerspricht indessen durchaus nicht dem Sachverhalt in der von Sommerfeld betrachteten Keplerellipse; denn auch hier werden durch die Quantenbedingungen nur die Dimensionen der Ellipse (die beiden Halbachsen) festgelegt. Die räumliche Lage der Bahnen und der zeitliche Nullpunkt der Bewegung sind keinen Beschränkungen unterworfen.

§ 6. **Berechnung der Bahnenergie aus den Quantenbedingungen.**

Bei der numerischen Berechnung von A als Funktion von n_1, n_2, n_3 aus den Bedingungen (43) beschränken wir uns auf kleine Werte der Feldstärke E, d. h. wir nehmen an, daß die vom homogenen Feld auf das Elektron ausgeübte Kraft klein ist gegenüber der Anziehung des Atomkernes. Diese Annahme ist im Starkeffekt durchaus gerechtfertigt; denn auch bei den äußersten Bahnen, über welche Messungen vorliegen (H_δ-Linie des Wasserstoffs), und den stärksten Feldern (100000 Volt/cm) bleibt das erwähnte Verhältnis unterhalb von 0,3 Proz. Deshalb werden wir die durch (30) gegebenen Funktionen $\sqrt{f_1(\xi)}$ und $\sqrt{f_2(\eta)}$ nach E entwickeln und uns auf Glieder erster Ordnung in E beschränken. Zugleich führen wir neue Variable durch die Beziehung ein:

$$(44) \qquad \begin{cases} u = \dfrac{2A}{S_1}\,\xi^2 - C_1, \\ v = \dfrac{2A}{S_2}\,\eta^2 - C_2, \end{cases}$$

wo

$$(45)\quad \begin{cases} S_1 = \sqrt{e^4(\varkappa+\beta)^2 - 2\alpha^2 A}, & C_1 = \dfrac{e^2(\varkappa+\beta)}{S_1}, \\ S_2 = \sqrt{e^4(\varkappa-\beta)^2 - 2\alpha^2 A}, & C_2 = \dfrac{e^2(\varkappa-\beta)}{S_2}. \end{cases}$$

Es folgt:

$$(46)\quad \begin{cases} \sqrt{f_1(\xi)}\,d\xi = \sqrt{1 - u^2 + \dfrac{2eEA\xi^6}{S_1^2}} \cdot \dfrac{S_1}{\sqrt{2A}} \cdot \dfrac{d\xi}{\xi} = \\ \qquad \dfrac{S_1}{2\sqrt{2A}}\left[\sqrt{1-u^2}\,\dfrac{du}{u+C_1} + \dfrac{eES_1(u+C_1)^2}{8A^2\sqrt{1-u^2}}\right] du, \\ \sqrt{f_2(\eta)}\,d\eta = \sqrt{1 - v^2 - \dfrac{2eEA\eta^6}{S_2^2}} \cdot \dfrac{S_2}{\sqrt{2A}} \cdot \dfrac{d\eta}{\eta} = \\ \qquad \dfrac{S_2}{2\sqrt{2A}}\left[\sqrt{1-v^2}\,\dfrac{dv}{v+C_2} - \dfrac{eES_2(v+C_2)^2}{8A^2\sqrt{1-v^2}}\right] dv. \end{cases}$$

Man sieht hieraus, daß die Grenzwerte u_1, u_2 (bzw. v_1, v_2), welche den Werten $\xi_1, \xi_2, \eta_1, \eta_2$ der Koordinaten ξ, η entsprechen, sich nur um Glieder erster Ordnung in E von ± 1 unterscheiden. Die Quantenbedingungen (43) schreiben sich jetzt so:

$$(47)\quad \begin{cases} \displaystyle\int_{u_1}^{u_2} \sqrt{1-u^2}\,\frac{du}{u+C_1} + \frac{eE\cdot S_1}{8A^2}\int_{u_1}^{u_2} \frac{(u+C_1)^2}{\sqrt{1-u^2}}\,du = \sqrt{\frac{2A}{m}}\cdot\frac{h}{S_1}\,n_1, \\ \displaystyle\int_{v_1}^{v_2} \sqrt{1-v^2}\,\frac{dv}{v+C_2} - \frac{eE\cdot S_2}{8A^2}\int_{v_1}^{v_2} \frac{(v+C_2)^2}{\sqrt{1-v^2}}\,dv = \sqrt{\frac{2A}{m}}\cdot\frac{h}{S_2}\,n_2, \\ \displaystyle\int_0^{2\pi} \alpha\,d\varphi = \frac{h}{\sqrt{m}}\,n_3. \end{cases}$$

Wir sehen, daß nach der dritten Gleichung die Konstante α von der Feldstärke unabhängig ist; dagegen sind A und β Funktionen der Feldstärke E, welche wir bis auf Glieder zweiter Ordnung so schreiben können:

$$A = A_0 + \Delta A, \qquad \beta = \beta_0 + \Delta\beta\ .$$

Dabei verstehen wir unter A_0, β_0 die Werte, welche diese Konstanten bei verschwindendem E annehmen.

Wir führen jetzt noch eine weitere Transformation der Variablen ein, indem wir

$$(48)\qquad u = \cos\mathfrak{u}, \qquad v = \cos\mathfrak{v}\ ,$$

setzen, und stellen einige mathematische Formeln zusammen, die wir im folgenden benötigen werden.

$$(49)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_{-1}^{+1}\sqrt{1-u^2}\,\frac{du}{u+C_1}=\int_0^{\pi}\frac{\sin^2 u\,du}{\cos u+C_1}=\pi\left(C_1-\sqrt{C_1^2-1}\right)\\ &\qquad=\pi\,\frac{\varepsilon^2(\varkappa+\beta)-\alpha\sqrt{2A}}{S_1}\,, \end{aligned}\right.$$

$$(50)\quad \int_{-1}^{+1}\sqrt{1-u^2}\,\frac{du}{(u+C_1)^2}=\pi\left(\frac{C_1}{\sqrt{C_1^2-1}}-1\right)=\pi\left(\frac{\varepsilon^2(\varkappa+\beta)}{\alpha\sqrt{2A}}-1\right),$$

$$(51)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_{-1}^{+1}\frac{(u+C_1)^2\,du}{\sqrt{1-u^2}}=\int_0^{\pi}(\cos u+C_1)^2\,du=\int_0^{\pi}(\cos^2 u+C_1^2)\,du\\ &\qquad=\pi\left(\tfrac{1}{2}+C_1^2\right). \end{aligned}\right.$$

Erste Näherung. Zunächst streichen wir alle mit E behafteten Glieder und berücksichtigen, daß die Grenzen (Wurzeln des Integranden) in erster Näherung ± 1 sind. Wir bestimmen auf diese Weise die Glieder nullter Ordnung der Konstanten, die wir deshalb mit dem Index 0 versehen:

$$(52)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_{-1}^{+1}\sqrt{1-u^2}\,\frac{du}{u+C_1^0}=\sqrt{\frac{2A_0}{m}}\cdot\frac{h}{S_1^0}\,n_1\,,\\ &\int_{-1}^{+1}\sqrt{1-v^2}\,\frac{dv}{v+C_2^0}=\sqrt{\frac{2A_0}{m}}\cdot\frac{h}{S_2^0}\,n_2\,,\\ &\int_0^{2\pi}\alpha\,d\varphi=\frac{h}{\sqrt{m}}\,n_3\,. \end{aligned}\right.$$

Die dritte Gleichung liefert:

$$(53)\quad \sqrt{m}\cdot\alpha=\frac{h\,n_3}{2\pi}\,,$$

die ersten beiden nach (49) und (45):

$$(54)\quad \left\{\begin{aligned} &\sqrt{\frac{2A_0}{m}}\,h\left(n_1+\frac{n_3}{2}\right)=\pi\,\varepsilon^2(\varkappa+\beta_0)\,,\\ &\sqrt{\frac{2A_0}{m}}\,h\left(n_2+\frac{n_3}{2}\right)=\pi\,\varepsilon^2(\varkappa-\beta_0)\,, \end{aligned}\right.$$

woher:

$$A_0 = \frac{2\pi^2 \varkappa^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{(n_1 + n_2 + n_3)^2}, \tag{55}$$

$$\beta_0 = \varkappa \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2 + n_3}. \tag{56}$$

Der Ausdruck (55) liefert uns mit Hilfe der Frequenzbedingung (2) die Lage der Spektrallinie bei verschwindendem Starkeffekt. Bohr und Sommerfeld sind auf Grund der Betrachtung der Kreisbewegung und der Keplerellipse zu den folgenden Formeln für die Energie gelangt:

$$A_0 = \frac{2\pi^2 \varkappa^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2},$$

bzw.

$$A_0 = \frac{2\pi^2 \varkappa^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{(n + n')^2}.$$

Der Vergleich mit unserem Ausdruck (55) zeigt, daß trotzdem die geometrische Bedeutung unserer Quantenzahlen eine ganz andere ist, dieselben auf Bahnen von den gleichen diskreten Energiewerten führen. Die statischen Bewegungen, welche sich als Grenzfälle unserer Bedingungen (43) bei verschwindendem äußeren Feld ergeben, sind Keplerellipsen mit ganz anderen Flächenkonstanten und Exzentrizitäten als bei Sommerfeld, jedoch mit denselben großen Achsen a, von denen ja ihre Energie gemäß der Gleichung

$$A_0 = \frac{\varkappa e^2}{2a}$$

allein abhängt. Die möglichen großen Achsen der als Grenzfälle der Bewegung im Starkeffekt auftretenden Ellipsen sind mithin:

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 \varkappa m e^2} (n_1 + n_2 + n_3)^2. \tag{57}$$

Von Sommerfeld[1]) ist in allgemeiner Weise gezeigt worden, daß man bei rein periodischen Bahnen stets den gleichen Wert der Energie A_0 erhält, in welchen (kanonischen) Koordinaten man auch die Quantenbedingungen wählen mag, wogegen die Form der statischen Bahnen bei jeder Wahl eine andere ist. Die gute Übereinstimmung mit der Erfahrung bei Quantelung in Polarkoordinaten der Bahnebene (r, ψ) im

1) S. Sommerfeld, l. c. § 7.

Fall der relativistischen Keplerbewegung, zeigt, daß dieses System hier das allein berechtigte ist, und dasselbe folgt auch aus unseren in § 5 dargelegten Gesichtspunkten.[1])

Wie wir schon erwähnt haben, stimmen aber die durch solche Quantenbedingungen ausgewählten Bahnen mit denen, die sich bei uns für verschwindendes E ergeben, nicht überein. Wenn dies nach Obigem auch keine Verschiebung der Serienlinien bedingt, scheint uns doch die Vorstellung, daß eine durch ein noch so kleines äußeres Feld gegebene Vorzugsrichtung in einschneidender Weise die Form und Lage der statischen Bahnen ändern soll, unzulässig zu sein. Die Aufklärung dieses scheinbaren Paradoxons ist von einer Theorie zu erwarten, welche Relativität und äußeres Feld gleichzeitig berücksichtigt. Wir haben schon aus anderen Gründen (§ 4, p. 500) eine solche Theorie als wünschenswert bezeichnet; es würde sich um eine Erweiterung der Quantenansätze für den Fall handeln, daß sich zwei Effekte, von denen sich jeder einzeln durch Separation der Variablen erledigen läßt, überlagern.

Zweite Näherung. Wir haben jetzt die Glieder erster Ordnung in E der Gleichungen (47) zu betrachten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sowohl die Grenzen u_1, u_2 (bzw. v_1, v_2) von ± 1 abweichen, als auch die Konstanten nunmehr nach obigem $A = A_0 + \Delta A$ und $\beta = \beta_0 + \Delta\beta$ sind, während α unverändert bleibt. Der erstere Umstand (Abweichung der Grenzen von ± 1) zieht indessen nur Effekte zweiter Ordnung nach sich, so daß wir uns auf die Entwicklung von A und β nach E beschränken können. Zur Abkürzung schreiben wir:

$$\Gamma_1 = \sqrt{\frac{2A}{m}} \cdot \frac{1}{S_1}, \qquad \Gamma_2 = \sqrt{\frac{2A}{m}} \cdot \frac{1}{S_2} \tag{58}$$

und erhalten:

$$\left\{ \begin{aligned} &-\int_{-1}^{+1} \sqrt{1-u^2}\, \frac{du}{(u+C_1^0)^3} \cdot \left[\frac{\partial C_1}{\partial A} \Delta A + \frac{\partial C_1}{\partial \beta} \Delta\beta \right] \\ &\quad + \frac{eES_1^0}{8A_0^2} \int_{-1}^{+1} \frac{(u+C_1^0)^2}{\sqrt{1-u^2}}\, du = n_1 h \left[\frac{\partial \Gamma_1}{\partial A} \Delta A + \frac{\partial \Gamma_1}{\partial \beta} \Delta\beta \right], \end{aligned} \right. \tag{59}$$

1) Vgl. Fußnote zu p. 502.

$$(59)\quad \begin{cases} -\int_{-1}^{+1} \sqrt{1-v^2}\,\frac{dv}{(v+C_2^0)^2}\cdot\left[\frac{\partial C_2}{\partial A}\,\Delta A+\frac{\partial C_2}{\partial \beta}\,\Delta\beta\right] \\ \quad -\frac{eES_2^0}{8A_0^2}\int_{-1}^{+1}\frac{(v+C_2^0)^2}{\sqrt{1-v^2}}\,dv=n_2 h\left[\frac{\partial \Gamma_2}{\partial A}\,\Delta A+\frac{\partial \Gamma_2}{\partial \beta}\,\Delta\beta\right]. \end{cases}$$

oder nach (50) und (51):

$$(60)\quad \begin{cases} \Delta A\left[n_1 h\,\frac{\partial \Gamma_1}{\partial A}+\pi\left(\frac{e^2(x+\beta_0)}{\alpha\sqrt{2A_0}}-1\right)\frac{\partial C_1}{\partial A}\right]+\Delta\beta \\ \cdot\left[n_1 h\,\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \beta}+\pi\left(\frac{e^2(x+\beta_0)}{\alpha\sqrt{2A_0}}-1\right)\frac{\partial C_1}{\partial \beta}\right]=\frac{eES_1^0}{8A_0^2}\,\pi\left(C_1^{02}+\frac{1}{2}\right), \\ \Delta A\left[n_2 h\,\frac{\partial \Gamma_2}{\partial A}+\pi\left(\frac{e^2(x-\beta_0)}{\alpha\sqrt{2A_0}}-1\right)\frac{\partial C_2}{\partial A}\right]-\Delta\beta \\ \cdot\left[n_2 h\,\frac{\partial \Gamma_2}{\partial \beta}+\pi\left(\frac{e^2(x-\beta_0)}{\alpha\sqrt{2A_0}}-1\right)\frac{\partial C_2}{\partial \beta}\right]=-\frac{eES_2^0}{8A_0^2}\,\pi\left(C_2^{02}+\frac{1}{2}\right). \end{cases}$$

woraus unter Berücksichtigung von (45), (58), (55), (56) folgt:

$$(61)\quad \begin{cases} \Delta A\,\frac{x^2e^2h^2}{\pi m}\cdot\frac{2n_1+n_2}{n_1+n_2+n_3}-\Delta\beta\,\frac{4\pi x^2e^2}{(n_1+n_2+n_3)^2} \\ \qquad =\frac{eEh^4}{8\pi^2m^2}\,(6n_1^2+6n_1n_2+n_2^2), \\ \Delta A\,\frac{x^2e^2h^2}{\pi m}\cdot\frac{2n_2+n_1}{n_1+n_2+n_3}+\Delta\beta\,\frac{4\pi x^2e^2}{(n_1+n_2+n_3)^2} \\ \qquad =-\frac{eEh^4}{8\pi^2m^2}\,(6n_2^2+6n_2n_1+n_1^2). \end{cases}$$

Schließlich:

$$(62)\qquad \Delta A=\frac{3h^2E}{8\pi^2 x e m}\,(n_1-n_2)(n_1+n_2+n_3).$$

§ 7. Aufspaltung der Linien im Starkeffekt.

Durch die Rechnungen des letzten Paragraphen haben wir den Energieausdruck eines Elektrons im Starkeffekt bis auf Glieder zweiter Ordnung in E ermittelt. Er lautet nach (55) und (62):

$$(63)\quad \begin{cases} A=A_0+\Delta A=\frac{2\pi^2x^2me^4}{h^2}\cdot\frac{1}{(n_1+n_2+n_3)^2} \\ \qquad +\frac{3h^2E}{8\pi^2 x me}\,(n_1+n_2+n_3)(n_1-n_2). \end{cases}$$

Bei Anwendung der Frequenzbeziehung

$$\nu = \frac{A_2 - A_1}{h\,c} \tag{2}$$

zur Bestimmung der Schwingungszahl, liefert der erste Term bei verschwindendem zweiten in bekannter Weise die Serie:

$$\nu = \frac{2\pi^2 x^2 m e^4}{h^3 c}\left[\frac{1}{(n_1+n_2+n_3)^2} - \frac{1}{(m_1+m_2+m_3)^2}\right]. \tag{64}$$

Wo sich die Quantenzahlen m_1, m_2, m_3 auf die äußere Bahn, n_1, n_2, n_3 auf die innere Bahn beziehen. Dabei haben wir, wie in der Spektroskopie gebräuchlich, als Schwingungszahl den reziproken Wert der Wellenlänge

$$\left(\nu = \frac{1}{\lambda}\right)$$

bezeichnet, wodurch das Auftreten der *Lichtgeschwindigkeit* c im Nenner bedingt ist. Der zweite, von E abhängige Term, zeigt uns, daß bei Vorhandensein eines elektrischen Feldes die Lage der Linie im allgemeinen nicht mehr mit der durch (64) gegebenen Gleichgewichtslage übereinstimmt, sondern daß mehrere gegen dieselbe verschobenen Linien auftreten können: *Die Spektrallinie zeigt eine Aufspaltung*, wobei die Verschiebung der Komponenten durch den Ausdruck:

$$\begin{cases} \Delta\nu = \dfrac{3h}{8\pi^2 x m e c} E \cdot Z, \\ Z = \{(m_1+m_2+m_3)(m_1-m_2) - (n_1+n_2+n_3)(n_1-n_2)\}, \end{cases} \tag{65}$$

dargestellt wird. *Das ist die endgültige Formel des Starkeffektes für wasserstoffähnliche Linien*, d. h. für Linien, deren Emissionsmechanismus aus einem einzelnen Kern und einem einzelnen Elektron besteht, wie wir es in unserer Theorie vorausgesetzt haben.

Wir finden von vornherein zwei wichtige Schlüsse, die wir aus dem Ausdruck (65) ziehen können, durch die Starkschen Messungen an Wasserstoff bestätigt. Erstens war die Aufspaltung, so genau Stark messen konnte, proportional dem Feld; zweitens war sie in bezug auf die Gleichgewichtslage ($\Delta\nu = 0$) symmetrisch.[1]) In der Tat kann man durch Vertauschung der für die Lagenbestimmung gleichberechtigten

1) J. Stark, Gött. Nachr. p. 436 u. 443. 1914.

Zahlen n_1 und n_2 (und gleichzeitig m_1 und m_2) zu jeder positiven Verschiebung eine gleich große negative finden. Wichtig ist ferner, daß ein und dieselbe Zahl Z durch verschiedene Kombinationen der sechs Quantenzahlen entstehen kann. Durch verschiedene Entstehungsweise läßt es sich nämlich erklären, daß mit ein und demselben $\Delta\nu$ zwei Komponenten mit verschiedenen Polarisationen auftreten können. Wir werden dies weiter unten an einem Sonderfall erläutern.

Im Falle des Wasserstoffs ist der Kern einfach geladen ($\varkappa = 1$), und Gleichung (64) liefert die *Balmerserie* des Wasserstoffs, wenn wir

$$(66) \qquad \begin{cases} n_1 + n_2 + n_3 = 2, \\ m_1 + m_2 + m_3 = 3,\ 4,\ 5,\ 6,\ \ldots. \end{cases}$$

setzen. In der Wellenlängenskala ($\lambda = 1/\nu$) erhalten wir mit $\varkappa = 1$ die Verschiebungen:

$$(67) \qquad \Delta\lambda = \frac{3h\lambda^2}{8\pi^2 mec} E \cdot Z.$$

Setzen wir für die Konstanten ihre Werte ein ($e = 4{,}69 \cdot 10^{-10}$, $e/m = 5{,}25 \cdot 10^{17}$, $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$) und messen die Feldstärken in Volt/cm, so ergibt sich der Zahlenfaktor:

$$(68) \qquad \Delta\lambda = 6{,}60 \cdot 10^{-5}\, \lambda^2 E \cdot Z\ .$$

Es ist zu bemerken, daß in der neuesten Auflage seines Buches[1]) Hr. Planck etwas abweichende Zahlen für die Universalkonstanten angibt (nämlich $e = 4{,}67 \cdot 10^{-10}$, $h = 6{,}41 \cdot 10^{-27}$); die Frage nach den besten Werten ist für uns indessen ohne Bedeutung, da die Feldstärke, welche Stark bei der Aufnahme seiner Feinzerlegung der Wasserstofflinien hatte, von ihm nicht direkt gemessen, sondern nur nach früheren Messungen extrapoliert wurde, so daß sie mit einem Fehler von einigen Prozent behaftet sein kann. Unter Zugrundelegung der von Stark angegebenen Feldstärke von 104000 Volt/cm erhält man für die vier ersten Linien der *Balmerserie*:

H_α	$\lambda = 6562{,}8$ Å	$\Delta\lambda = 2{,}94 \cdot Z$ Å
H_β	4861,3	$1{,}61 \cdot Z$
H_γ	4340,5	$1{,}30 \cdot Z$
H_δ	4101,7	$1{,}15 \cdot Z$

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung p. 166, 167. Leipzig 1913.

Wir ziehen es indessen vor, den Wert von E für die Linien H_γ und H_δ auf 107000 Volt/cm[1]) (bzw. 108000) zu korrigieren, so daß wir erhalten:

H_γ	$\lambda = 4340{,}5$ Å	$\Delta\lambda = 1{,}33 \cdot Z$ Å
H_δ	4101,7	$1{,}19 \cdot Z$

Die Gründe, aus denen sich eine solche Diskrepanz erklären könnte, lassen wir vorläufig offen, erinnern aber daran, daß das elektrische Feld im leuchtenden Teil der Kanalstrahlenröhre nicht ganz homogen ist. Es wäre möglich, daß die höheren Serienlinien vorwiegend in einem anderen Teil des Feldes emittiert werden.

Bei der Aufstellung aller möglichen Werte von Z übernehmen wir das Sommerfeldsche *Auswahlprinzip*, welches aus der positiven Natur der Quantenzahlen fließt und darin besteht, daß nicht nur die Summe $m_1 + m_2 + m_3$ beim Übergang in eine andere Bahn stets abnehmen muß, sondern auch jede dieser Zahlen einzeln. Die Auswahl wird uns deshalb durch die drei Ungleichungen beschränkt:

$$n_1 \leqslant m_1, \quad n_2 \leqslant m_2, \quad n_3 \leqslant m_3. \tag{69}$$

In den folgenden Tabellen stellen wir alle mit diesem Grundsatz zu vereinbarenden Absolutwerte der Verschiebung $\Delta\lambda$ zusammen. Jedem dieser Werte entsprechen zwei in bezug auf den Nullpunkt ($\Delta\lambda = 0$) symmetrische Komponenten. Aus weiter unten anzugebenden Gründen behandeln wir dabei zwei Gruppen von Komponenten getrennt: in der zweiten Kolonne sind die Komponenten angegeben, bei denen die Differenz $m_3 - n_3$ eine gerade Zahl ($2\,l$) oder 0 ist; in der vierten Kolonne diejenigen, bei denen $m_3 - n_3$ ungerade ($2l + 1$) ist. Die (eckig) eingeklammerten Komponenten sind mit dem Auswahlprinzip (69) nicht verträglich, und die Bedeutung der Zahlen und Zeichen in den mit Q_m überschriebenen Spalten wird im nächsten Paragraphen erklärt werden. Zum Vergleich geben wir die von J. Stark in der wiederholt zitierten Arbeit gemessenen Werte von $\Delta\lambda$ nebst der von ihm angegebenen Intensität jeder Komponente an.

1) In der vorläufigen Mitteilung (Physik. Zeitschr. 17. p. 149. 1916) wurde irrtümlicherweise 102000 Volt/cm (an Stelle von 107000 Volt/cm) angegeben.

$m_1 + m_2 + m_3 = 3$ **Tabelle I** (H_α-Linie). $\lambda = 6562{,}8$ Å

Z	Berechnet $m_2 - n_2 = 2l$ $\Delta\lambda$	Q_m	Berechnet $m_2 - n_2 = 2l+1$ $\Delta\lambda$	Q_m	Gemessen p-Komp. $\Delta\lambda$	Int.	s-Komp. $\Delta\lambda$	Int.
5	14,7	*			—			
4	11,7	1			11,5	1,2		
3	8,8	1			8,8	1,1		
2	5,9	1	5,9	*	6,2	1	—	
1	2,9	*	2,9	(1)	—		2,6	1
0	—		0	(1)			0	2,6

$m_1 + m_2 + m_3 = 4$ **Tabelle II** (H_β-Linie). $\lambda = 4861{,}3$ Å

Z	Berechnet $m_2 - n_2 = 2l$ $\Delta\lambda$	Q_m	Berechnet $m_2 - n_2 = 2l+1$ $\Delta\lambda$	Q_m	Gemessen p-Komp. $\Delta\lambda$	Int.	s-Komp. $\Delta\lambda$	Int.
12	19,4	*	[19,4]	3	19,4	1	19,3	1
10	16,1	2	[16,1]	3	16,3	11,5	16,4	1,1
8	12,9	2	12,9	*	13,2	9,1	13,2	1,3
6	9,7	2	9,7	1	10,0	4,8	9,7	9,7
4	6,5	*	6,5	1	6,7	1	6,6	12,6
2	3,2	(2)	3,2	1	3,3	1,2	3,4	3,3
0	0	(2)	0	1	0	1,4	0	1,4

$m_1 + m_2 + m_3 = 5$ **Tabelle III** (H_γ-Linie). $\lambda = 4340{,}5$ Å

Z	Berechnet $m_2 - n_2 = 2l$ $\Delta\lambda$	Q_m	Berechnet $m_2 - n_2 = 2l+1$ $\Delta\lambda$	Q_m	Gemessen p-Komp. $\Delta\lambda$	Int.	s-Komp. $\Delta\lambda$	Int.
21	28,0	*	—		29,4	1 (fr.)		
20	—		[26,6]	4			26,3	1
18	23,9	3	—		23,9	10,8		
17	—		[22,7]	4			22,8	1,1
16	—		21,3	*			—	
15	20,0	3	—		19,9	7,2		
13	—		17,3	2			17,3	6,1
12	16,0	3†	—		15,9	2,0		
11	14,4	*	—		—			
10	—		13,3	2			13,3	4,3
9	12,0	*	—		—			
8	10,6	2	—		10,6	1		
7	—		9,3	2†			9,7	1,2
6	—		8,0	*			—	
5	6,7	2	—		6,6	1,5		
4	—		5,3	*			—	
3	—		4,0	(3)			3,9	3,6
2	2,7	2	—		2,6	1,6		
1	1,3	*	—		—			
0	—		0	(3)			0	7,2

Tabelle IV (H_β-Linie).

$m_1 + m_2 + m_3 + 6$, $\quad A = 4101{,}7$ Å

Z	Berechnet $m_3 - n_3 = 2l$ $\Delta\lambda$	Q_m	$m_3 - n_3 = 2l+1$ $\Delta\lambda$	Q_m	Gemessen p-Komp. $\Delta\lambda$	Int.	s-Komp. $\Delta\lambda$	Int.
32	38,1	*			37,5	1 (fr.)		
30			[35,8]	5			34,8	1 (fr.)
28	33,4	4			33,4	7,2		
26			30,9	*			30,4	1,3
24	28,6	4			28,6	2,8		
22			26,2	3			25,8	2,4
20	23,8	4†			24,2	1,1		
18			21,3	3			21,2	2,0
16	19,1	3			19,6	1,2		
14			16,7	3†			17,2	1
12	14,3	3			14,4	1,5		
10			11,9	(3)			11,9	2,1
8	9,5	2			9,6	1,2		
6			7,3	(3)			7,4	3,2
4	4,8	(4)			5,2	1		
2			2,4	(3)			2,4	1,3
0	0	(4)			—			

Die ausführliche Diskussion dieser Tabellen geben wir in den beiden nächsten Paragraphen. Um ihre Entstehung zu veranschaulichen, wollen wir für die H_α-Linie alle dem Auswahlprinzip (69) entsprechende Bahnübergänge zusammenstellen. Es gilt hier:

Tabelle V.

m_1	m_2	m_3	n_1	n_2	n_3	Z	$m_3 - n_3$	Q_m
3	0	0	2	0	0	5	0	*
2	0	1	2	0	0	2	1	*
2	0	1	1	0	1	4	0	1
1	0	2	1	0	1	1	1	(1)
1	0	2	0	0	2	3	0	1
0	0	3	0	0	2	0	1	(1)
2	1	0	2	0	0	−1	0	*
2	1	0	1	1	0	3	0	1
1	1	1	1	0	1	−2	0	1
1	1	1	1	1	0	0	1	(1)
1	1	1	0	1	1	2	0	1

Nach unserer obigen Bemerkung brauchen wir den Fall $m_2 > m_1$ nicht besonders zu erörtern, da er sich durch Vertauschung der Rollen von m_1 und m_2, n_1 und n_2 aus dem

betrachteten ergibt und nur zu einer Umkehrung des Vorzeichens von Z führt. Die Angaben der letzten Spalte werden im nächsten Paragraphen erklärt. Beachtenswert ist die mehrfache Entstehung einiger Komponenten. Bei den höheren Linien (H_β, H_γ, H_δ) sind die Entstehungsmöglichkeiten noch vielfältiger.

§ 8. Polarisation und Intensität der Komponenten.

Die Theorie des Bohrschen Atommodells in ihrer derzeitigen Form ist auf der Betrachtung der statischen Bahnen zu Anfang und zum Schluß jedes individuellen Strahlungsvorganges aufgebaut. Die Verhältnisse während des Überganges eines Elektrons von einer Bahn zu einer anderen sind für uns noch ganz dunkel. Dementsprechend ist der Zweck dieses Paragraphen nicht, theoretische Schlüsse über Polarisationen und Intensitäten der einzelnen Komponenten zu ziehen, denn wir können höchstens Plausibilitätsgründe für die eine oder die andere Annahme geltend machen, sondern durch Sichtung des vorliegenden Beobachtungsmaterials Gesetzmäßigkeiten in der Emission aufzudecken.

Was zunächst die *Schwingungsrichtungen* betrifft, so erhellt das Gesetz, von welchem sie beherrscht werden, aus den Tabb. I—IV des letzten Paragraphen. Wir finden ausnahmslos die folgende Regel bestätigt: *Eine geradzahlige Differenz $m_3 - n_3$ führt auf parallele (p-)Polarisation, eine geradzahlige auf senkrechte (s-)Polarisation.* Dabei verstehen wir mit Stark unter p-Komponenten diejenigen, in welchen der elektrische Vektor parallel der Richtung des äußeren Feldes schwingt, unter s-Komponenten die, in denen er senkrecht zu dieser Richtung schwingt. Eine Erklärung dieses Umstandes vermögen wir vorerst nicht zu geben und erinnern nur daran, daß durch die Quantenzahl n_3 die Flächenkonstante p_φ in der zur Richtung des Feldes E senkrechten Ebene gegeben wird (Äquatorialebene $x = 0$ unserer Figg. 1 und 2).

Wir sehen hieraus u. a., daß beim Übergang zwischen zwei ebenen Bahnen $\alpha = 0$ (§ 4) stets eine p-Komponente emittiert wird. Jedenfalls ist es bemerkenswert, daß sich ein so strenges und einfaches Gesetz ergibt; unseres Wissens ist dies neben der, allerdings viel allgemeineren, Frequenzbestimmung durch Bedingung (2) die einzige präzise Aussage, die

man bis jetzt über Quantenemission des Lichtes machen kann.

Wir gehen zur Betrachtung der *Intensitäten* über. Dieselben werden offenbar durch zwei Faktoren bestimmt. Erstens durch die Wahrscheinlichkeit der Anfangs- und Endbahn, zweitens durch die Verhältnisse beim Übergang, welche wir auch als Wahrscheinlichkeit des Überganges zwischen zwei vorgegebenen Bahnen bezeichnen wollen. In bezug auf diesen zweiten Faktor scheint uns die folgende Hypothese dem Beobachtungsmaterial am besten angepaßt zu sein: *Eine durch sechs Quantenzahlen* m_1, m_2, m_3, n_1, n_2, n_3 *bestimmte Komponente ist caeteris paribus um so stärker, je größer die größte der drei Differenzen* $m_1 - n_1$, $m_2 - n_2$, $m_3 - n_3$ („*Quantensprünge*") *ist.* „Caeteris paribus" bedeutet dabei, daß diese Verhältnisse eben durch den ersten Faktor, die Wahrscheinlichkeit der zugehörigen statischen Lagen, getrübt werden können; in diesem Sinne sind auch die Komponenten zweier *verschiedener* Spektrallinien nicht miteinander vergleichbar. Unsere Forderung gibt uns also ohne Kenntnis des anderen Faktors nur eine *notwendige, aber nicht immer hinreichende* Bedingung für das kräftige Auftreten einer Linie; ihr liegt die Auffassung zugrunde, daß es sich hier um etwas Ähnliches handelt wie bei einer Niveaudifferenz: je größer die Differenz der Quantenzahlen, desto größer auch das Streben nach einem Ausgleich. Wir haben in den Tabellen für jede Komponente den zugehörigen größten Quantensprung (Q_m) eingetragen; entsprechend der von den beiden anderen abweichenden geometrischen Bedeutung der dritten Quantenzahlen m_3, n_3 haben wir den Fall, daß $m_3 - n_3$ die größte der drei Differenzen ist, durch Einklammern von Q_m gekennzeichnet.[1]) Innerhalb der durch das Sommerfeldsche Auswahlprinzip (69) gegebenen Komponenten (also mit Ausschluß der Werte in eckigen Klammern) bestätigt sich unsere Hypothese insofern, als die kräftig hervortretenden Komponenten stets den maximalen Quantensprung der betreffenden Kolonne aufweisen. Das Fehlen stärkerer Intensitätsunterschiede in der Aufspaltung der H_α-

1) In bezug auf die von Stark angegebenen Intensitäten ist zu bemerken, daß dieselben nur innerhalb einer Reihe (Kolonne) von *p*- oder *s*-Komponenten gelten, also nicht von einer Reihe zur anderen oder von einer Linie zur anderen verglichen werden dürfen.

Linie beruht demnach darauf, daß hier der einzige Quantensprung 1 möglich ist. Der besondere Vorzug unserer Erklärung besteht aber darin, daß sie auch das Vorhandensein der überzähligen Komponenten zu verstehen gestattet, durch welche die Sommerfeldsche Regel (69) durchbrochen wird, indem hier eine der Quantenzahlen bei der Emission zunimmt. Es sind verschiedene Kombinationen möglich, die auf die (eckig) eingeklammerten Werte von $\Delta\lambda$ führen; der Umstand aber, daß diese unvorhergesehenen Komponenten nur in der s-Polarisation auftreten, weist darauf hin, daß es sich hier um eine Zunahme der Quantenzahl m_3 um eine Einheit ($m_3 - n_3 = -1$) handelt. Das Zunehmen der anderen Quantenzahlen um 1, könnte nämlich auch überzählige p-Komponenten erzeugen. Wir müssen daher die Ungleichungen (69) als eine Wahrscheinlichkeitssache auffassen und sagen, daß ihre Verletzung zwar sehr unwahrscheinlich, aber bei günstigen Nebenbedingungen nicht unmöglich ist. Diese günstigen Nebenbedingungen sind von unserem Standpunkt darin zu erblicken, *daß die betreffende Bahnkombination in einer anderen Koordinate Gelegenheit zu einem außerordentlich großen Quantensprung bietet.* Wir gelangen zu einer vollständigen Einordnung der eingeklammerten Komponenten, wenn wir das Sommerfeldsche Prinzip (69) in folgender Weise abändern:

$$(70) \qquad n_1 < m_1, \qquad n_2 < m_2, \qquad n_3 < m_3 + 1$$

mit der Nebenbedingung, daß $n_3 = m_3 + 1$ nur dann zulässig ist, wenn eine der Differenzen $m_1 - n_1$ oder $m_2 - n_2$ besonders groß wird. Aus den Tabellen erkennt man, daß dieser Fall bei den eingeklammerten $\Delta\lambda$ immer vorliegt; daß diese Komponenten auch noch bei Erfüllung der Nebenbedingung wenig wahrscheinlich sind, sieht man aus ihrer geringen Intensität.

Einen besonderen Typus von Bahnübergängen haben wir in den Tabellen mit einem Kreuz (†) bezeichnet. Es sind dies die Fälle, in denen eine Bahn, welche ihre größte Elongation im Halbraum der positiven x hat (Fig. 1), in eine solche übergeht, die die größte Elongation bei negativem x aufweist. Ein derartiges Umklappen der Bahnform ist schon a priori nicht wahrscheinlich, und dies wird auch durch die Beobachtung bestätigt.

Wir gehen zur Betrachtung des anderen Intensitätsfaktors, der Wahrscheinlichkeit der statischen Bahnen selbst, über.

Hier sind erstens einige Worte über die Bahnen vom Typus $(n_1, 0, 0)$ und $(0, n_2, 0)$ zu sagen; das sind nämlich geradlinige „*Pendelbahnen*", wie wir sie in § 4 (sub d) beschrieben haben.[1]) Bereits dort haben wir betont, daß dieser Fall so wenig wahrscheinlich ist, daß man zunächst überhaupt an seiner Möglichkeit zweifeln möchte. Wir haben die zu solchen Bahnen gehörenden Komponenten in unseren Tabellen mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet.[2]) Man sieht, daß sie (neben den soeben erwähnten mit negativem Quantensprung) durchweg die schwächsten sind und in den Linien H_α und H_γ überhaupt nicht aufgenommen werden konnten. Darüber hinaus hatten wir in unseren Versuchen, einen allgemeinen Gesichtspunkt für die Bahnwahrscheinlichkeit aufzustellen, keinen Erfolg und können nur über negative Resultate berichten. Energetische Verhältnisse kommen dabei nicht in Frage, da innerhalb einer Linie die Energiedifferenz der beiden Bahnen bis auf den kleinen Term, der eben den Starkeffekt liefert, konstant ist. Man könnte z. B. den bei vorgegebenen Quantenzahlen n_1, n_2, n_3 den sechs kanonischen Koordinaten $(\xi, \eta, \varphi, p_\xi, p_\eta, p_\varphi)$ zur Verfügung stehenden Phasenraum als Maß der Wahrscheinlichkeit dieser Kombination betrachten. Das würde indessen zu ganz falschen Resultaten führen; hier wie in der gewöhnlichen Keplerbewegung müßten wir schließen, daß die Kreisbewegung von allen die unwahrscheinlichste sei. Demgegenüber hält Sommerfeld in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung die Ellipsen mit wachsender Exzentrizität für immer weniger wahrscheinlich, und auch aus unserem Material geht hervor, daß die Kreisbahnen im Starkeffekt $(0, 0, n_3$; vgl. Fußnote 1) im allgemeinen mit nicht geringer

1) In den Integralen (1) hat bei unserer Wahl des Integrationsweges p stets dasselbe Vorzeichen wie dq_i: der Integrand ist also wesentlich positiv. Daher kann eine Quantenzahl nur dann Null werden, wenn der entsprechende Impuls p dauernd verschwindet. In diesem Falle liegt aber eine der in § 4 besprochenen Ausartungen der Bahn vor. Insbesondere sind $(n_1, 0, 0)$ und $(0, n_2, 0)$ Pendelbahnen, $(0, 0, n_3)$ Kreisbahnen.

2) Das sind natürlich nur diejenigen Komponenten, deren sämtliche Entstehungsweisen mit einer Pendelbahn verknüpft sind. Wenn nur ein Teil der Entstehungsweisen von solchem Typus ist, so sind diese bei der Angabe des größten Quantensprunges Q_m in unseren Tabellen nicht berücksichtigt.

Intensität auftreten.[1]) Man könnte in doppelter Weise versuchen, die Sommerfeldsche Annahme auf unseren Fall zu übertragen. Einerseits spielt unsere Konstante β eine der Exzentrizität ähnliche Rolle, wie denn auch die ganz unwahrscheinlichen Pendelbahnen zu den Extremalwerten $\pm\beta$ gehören. Andererseits sind bei konstanter großer Achse die Ellipsen größerer Exzentrizität diejenigen, welche die größte Elongation aufweisen und daher von benachbarten Atomen herrührenden störenden Einflüssen am ehesten unterworfen sind. Es wäre daher möglich, die Wahrscheinlichkeit einer Bahn ihrer größten Elongation zuzuordnen. Es scheint aber, daß sich keine dieser beiden Auffassungen bestätigt, wenn auch vielleicht die schwache Intensität der Komponenten $Z = 0, 2, 4$ (die zu den sehr flachen Bahnen (0, 0, 6) und (1, 0, 5) gehören), trotz der großen Quantensprünge $Q_m = (4)$ und $Q_m = (3)$, in einer der zweiten ähnlichen Weise zu deuten sind.

Es ist indessen zu berücksichtigen, daß die von Stark mitgeteilten Intensitäten, nach seiner eigenen Angabe, keine hoch anzuschlagende Genauigkeit besitzen; und da bereits die von uns zusammengestellten Gesichtspunkte den allgemeinen Gang der Intensitätsverhältnisse befriedigend wiedergeben, so sind weitere Annahmen, die auf eine Verfeinerung derselben abzielen, an dem vorliegenden Material nur schwer prüfbar.

§ 9. Vergleich mit der Erfahrung. Schlußbemerkungen.

Außer der Feinzerlegung der Wasserstofflinien können wir kaum anderes Beobachtungsmaterial zur Prüfung unserer Theorie heranziehen. Denn einerseits ist der Bau anderer Elemente und der Emissionsmechanismus ihrer Linien noch nicht vollständig aufgeklärt, andererseits sind die in dieser Richtung gemachten Messungen noch viel zu roh.[2]) Auch die Röntgenspektren, mit deren Studium Sommerfeld so schöne Erfolge hatte, kommen für (künftige) Starkeffektmessungen

1) Z. B. die Komponenten $\Delta\lambda = 0$ der Linien H_α (Tab. I) und H_γ (Tab. III) verdanken ihre Entstehung zum Teil solchen Kreisbahnen.

2) Inzwischen hat H. Lüssem (Ann. d. Phys. 49. p. 865. 1916) eine im Starkschen Laboratorium ausgeführte Arbeit über die Feinzerlegung von Linien des Lithiumspektrums veröffentlicht.

Anmerkung bei der Korrektur.

nicht in Betracht, da caeteris paribus sich in unserer Formel (65) die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Kernladung $(\varkappa e)$ durch den Faktor $1/\varkappa$ ausdrückt und in der Wellenlängenskala noch λ^2 hinzutritt. Beide Faktoren wirken für Röntgenfrequenzen in derselben Richtung und machen die Erscheinung unmeßbar klein.

Wir haben unsere Aufmerksamkeit also auf die bereits vielfach erwähnte Starksche Arbeit zu beschränken, und wollen, um die Beurteilung der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erleichtern, einen Absatz derselben wörtlich anführen[1]): „Es ist ... mit der Möglichkeit zu rechnen, daß außer den beobachteten wenig intensiven Komponenten noch andere vorkommen, welche noch lichtschwächer sind und darum in meinen Spektrogrammen unterbelichtet blieben. Mit Sicherheit möchte ich diesen Fall bei der Linie H_α vermuten. Bei dieser Linie waren nämlich selbst die neun intensivsten Komponenten kaum normal belichtet ... Was die Linien H_β, H_γ, H_δ betrifft, so ist ihre Komponentenzahl wohl annähernd richtig; immerhin können auch bei ihnen weitere sehr wenig intensive Komponenten vorkommen und, auch hiervon abgesehen, muß ich einige der für sie im nachstehenden angegebenen Komponenten als fraglich bezeichnen, da sie entweder nur zweifelhaft schwach herauskamen, oder da sie in den Spektrogrammen am Orte möglicher Geister liegen".

Hiernach ist die Übereinstimmung mit der Erfahrung, welche unsere Formel (65) (die, nebenbei bemerkt, nur bekannte Größen und keine einzige empirische Konstante enthält) mit den in § 8 niedergelegten Anwendungsvorschriften liefert, eine ganz überraschend gute. Es scheint, daß Hr. Stark die Vollständigkeit seiner Resultate unterschätzt hat; denn in den Linien H_β und H_δ ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung eine vollständige (Tabb. II und IV). In den Aufnahmen der H_α- und H_γ-Linie (Tabb. I und III) fehlen gerade die Komponenten, welche vom theoretischen Standpunkt die schwächsten sein müssen.[2]) Auch die Ge-

1) J. Stark, l. c. p. 434.

2) Und die durch ein Sternchen als zu *Pendelbahnen* gehörig gekennzeichnet sind.

nauigkeit, mit der die Lage der Komponenten durch unsere Formel (mit der auf p. 511 erwähnten Korrektur der Feldstärke) wiedergegeben wird, ist im allgemeinen sehr gut; etwas größere Abweichungen kommen nur bei den sehr lichtschwachen, schwer zu messenden Komponenten vor.

Wir glauben, daß die mitgeteilten Resultate einen neuen Beweis von schlagender Überzeugungskraft für die Richtigkeit des Bohrschen Atommodells liefern. Wir stehen in der Kenntnis der Atommechanismen im Anfang einer neuen Entwicklung, und es scheint, daß von der Quantentheorie für die Atomistik noch viel zu erwarten ist.

München, den 6. Mai 1916.

(Eingegangen 9. Mai 1916).

Nachtrag bei der Korrektur. — Inzwischen ist eine Abhandlung „Zur Quantentheorie" von K. Schwarzschild[1]) erschienen, deren Gedankengang im wesentlichen mit dem unseren übereinstimmt. Ein Unterschied der Auffassungen besteht zwar nur für gewisse Sonderfälle, zieht aber eine Verschiedenheit der beiderseitigen Endformeln für den Starkeffekt nach sich. Wir werden deshalb in einer besonderen Note auf das Verhältnis der beiden Arbeiten ausführlicher zurückkommen.

1) K. Schwarzschild, Berl. Ber. p. 548. 1916.

2. *Die Quadratwurzelgesetze der Alkaliflammen und die Theorie der Flammenleitung;* *von Erich Marx.*

§ 1. Die Atomgewichtsbeziehungen in der Flamme.

Im Jahre 1900 habe ich aus der Messung des Halleffektes[1]) gezeigt, daß ein außerordentlich merkwürdiges Gesetz die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit des negativen Elektrizitätsträgers in der Flamme bestimmt. Die Geschwindigkeit v des negativen Elektrizitätsträgers ist der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht des Alkalimetalles in der Flamme umgekehrt proportional. Es ist also:

$$\text{I.} \qquad v\sqrt{A} = \text{const.}$$

Eine ausgezeichnete Bestätigung des Gesetzes erfolgte dann einige Jahre später durch Moreau[2]) auf ganz unabhängigem Wege mit einer Methode, die nichts mit der meinigen gemein hatte.

Moreau benutzte zwei nebeneinander gestellte Bunsenflammen, von denen eine mit dem Alkalisalz beschickt wurde, während die andere ohne Salz blieb. In jeder war eine Platinelektrode. Er maß die Wanderungsgeschwindigkeit, indem er den Druck der aufsteigenden Flammengase als bewegende Kraft in vertikaler Richtung auf die Elektrizitätsträger einwirken ließ, und untersuchte, welche Feldstärke in horizontaler Richtung auf sie einwirken mußte, damit eine Elektrode, die im horizontalen Abstande d von der Begrenzung der Salzflamme entfernt war und die Höhe h hatte, noch Ionen erhielt. Ist v die Geschwindigkeit der Flammengase, X das Feld, so erhält man leicht $v/vX = h/d$.

1) E. Marx, Ann. d. Phys. 2. p. 798. 1900.

2) G. Moreau, Ann. d. Chem. et de Phys. (4) 2. p. 560. 1903; ferner E. Marx, Verh. d. D. Phys. Ges. 5. p. 441. 1903.

Folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung für gleiche Konzentrationen des zerstäubten Salzes.

Beobachter	Reine Flamme	$n/8$	$n/4$	$n/2$	$2\,n_K$	$2\,n_{Na}$	
Moreau $0{,}7\ (u-v)$	8,54	5,7	4,9	4,3	3,6	4,4	(-10^8)
Marx R	9,00	7,3	4,7	3,8	3,3	4,4	(-10^8)

Hier ist R der beobachtete Halleffekt der Zerstäubung der betreffenden angegebenen Lösung, $0{,}7\ (u-v)$ der von Moreau direkt erhaltene Wert der Differenzen der beobachtbaren Wanderungsgeschwindigkeiten in der Flamme pro Volt/cm, multipliziert mit 0,7. Dieser Wert ist theoretisch begründet[1]), und die Übereinstimmung ist in Anbetracht der völligen Unabhängigkeit der Apparaturen, die zur Beschickung der Flamme mit Salz von bestimmter Konzentration und der völlig verschiedenen Methoden, die verwendet wurden, eine sehr gute.

Als zweites Resultat erhielt unabhängig Moreau und ich, wie bereits aus obiger Tabelle hervorgeht:

II. Die Wanderungsgeschwindigkeit des negativen Trägers nimmt mit abnehmender Salzkonzentration zu.

Und Moreau erhielt ferner:

III. Die Wanderungsgeschwindigkeit des positiven Trägers ist unabhängig vom Metall.

Aus beiden Messungen, der des Halleffektes und der direkten, folgte ferner, daß Gesetzmäßigkeit I und II sowohl gilt, wenn in die Flamme, in der die negative Wanderung gemessen wurde, Salzzuführung stattfand wie bei der Halleffektmessung, als auch in dem Fall, daß nur in der einen Flamme das Salz zerstäubt wurde, während in der anderen nur sehr wenig Salz durch Diffusion aus der ersten vorhanden war. Außer diesen, die Wanderungsgeschwindigkeit betreffenden Atombeziehungen wurde von Arrhenius[2]) gefunden:

IV. Die bei etwa 0,1 Volt gemessene Stromstärke ist dem Atomgewicht angenähert direkt proportional.

Smithells, Wilson und Dawson[3]) fanden ferner:

1) Handb. d. Radiologie. Bd. 4. Artikel „Flammenleitung" (im Erscheinen).

2) S. Arrhenius, Bih. f. Sv. Ak. Verh. 16. p. 1. 1891.

3) Smithells, Wilson u. Dawson, Phil. Trans. Roy. Soc. A. 192. p. 499. 1899.

V. Die Stromstärke in der Flamme für schwache E.M.K. ist darstellbar durch:

$$J - i = \frac{c_2}{E^2} - i^2$$

wenn J den Sättigungsansatz der $E - i$-Kurve bedeutet. Die Konstante c_2 ergab sich für verschiedene Alkalisalze umgekehrt proportional mit dem Atomgewicht

$$c_2 = \text{const}/A.$$

Die Werte der Wanderungsgeschwindigkeit, die erhalten wurden, betragen etwa 1500 $\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ bei sehr großen Verdünnungen. Dieser Wert liegt zwischen dem für ein Atom und dem für ein Elektron zu erwartenden, der etwa das 30fache beträgt. Ist dieser Wert 1500 der Größenordnung nach richtig, so wandert also das Elektron nicht frei während seiner Wanderungszeit, sondern ist während derselben zeitweilig entweder an Materie gebunden oder überhaupt neutralisiert und in nicht wanderungsfähigem Zustande. Selbstverständlich ist für beide Auffassungen, daß die gemessene Wanderungsgeschwindigkeit den Schwerpunkt einer Geschwindigkeitsverteilung und nicht eine eindeutige Geschwindigkeit darstellt. Hr. Gold und später Hr. Wilckens haben gezeigt, daß in immer geringer werdender Zahl auch Geschwindigkeiten bis zur Elektronengeschwindigkeit beobachtbar werden.

§ 2. Lenards Wechselzahl der Flammenionen.

Hr. Lenard[1]) hat zuerst auf den Unterschied hingewiesen, der sich für die nach üblichen Methoden gemessene Wanderungsgeschwindigkeit ergibt, falls zwischen der Wanderung Neutralisation eintritt. Lenard bezeichnet die Wanderungsgeschwindigkeit bei dauernder Ladung mit v_0 und die im Falle der Ladungswechsel beobachtbare mit $v_0\beta$, wo β den Bruchteil der Zeit darstellt, während der die im Kubikzentimeter vorhandenen Metallatome mit einfacher Ladung geladen sind, oder die Zahl der wanderungsfähigen Ladungen, dividiert durch die Anzahl der Metallatome, die gleichzeitig vorhanden sind.

1) P. Lenard, Heidelb. Akad. A 34. 1911. A 17. 1914.

Diese Annahme der Ladungswechsel hat sich auch für die Erklärung der Erscheinungen bei den Kanalstrahlen[1]) bewährt. Für die Flammengase wurde sie im wesentlichen durch die wichtigen Versuche, die Hr. Da Andrade[2]) im Laboratorium Lenards ausführte, erwiesen. Diese Versuche bezogen sich auf den Einfluß des Druckes auf die Leitfähigkeit und zeigten eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit, aus der diese Forscher eine dem Drucke umgekehrt proportionale Abhängigkeit folgerten. Nach der in § 5 dieser Arbeit angestellten Diskussion der Versuche wird auf eine mit dem *Quadrat* des Druckes sich verändernde Leitfähigkeit geschlossen, und es wird gezeigt, daß gerade aus der quadratischen Abhängigkeit ein wesentlicher Beweis für die Existenz der Wechselzahl gefolgert werden muß.

In folgendem Erklärungssystem wird demnach die Annahme Lenards zugrunde gelegt, daß eine Wechselzahl existiert, die bewirkt, daß die in Flammen mit Auftriebsmethoden oder überhaupt im Mittel gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten nicht v_0, sondern $v_0 \beta$ ergeben. Ferner wird der von Hrn. Lenard zuerst unternommene Versuch, eine Erklärung der Erscheinungen auf einen bestimmten Mechanismus der Ionisation zu gründen, auch hier unternommen. Es wird aber eine von der Lenardschen Annahme *vollständig verschiedene Grundhypothese* für diesen Mechanismus eingeführt. Das sich hieraus für die Quadratwurzelgesetze ergebende Erklärungssystem führt zu völlig anderen Beziehungen, deren quantitative Prüfung erst nach Beschaffung weiteren experimentellen Materials die definitive Entscheidung zwischen der Berechtigung der Grundhypothesen ergeben wird. Um einen solchen Vergleich zu erleichtern, habe ich die Flammenkonstanten q, φ, β, das ist die Emissivitätskonstante q für Elektronen, die chemische Reduktionskonstante φ und die Wechselzahl β mit gleichen Buchstaben wie Hr. Lenard bezeichnet, obwohl die hier eingeführte Definition § 4 nicht völlig identisch mit der bei Lenard ist.

§ 3. Lichtelektrische Theorie der Flammenleitung.

Der hier vorliegende Versuch enthält als Grundhypothese die, daß die Befreiung der Elektronen im Flammenvolumen

1) W. Wien, Bayer. Akad. 38. p. 55. 1908.
2) Da C. Andrade, Diss. Heidelberg 1911.

in wesentlichen in gleicher Weise vor sich geht, wie beim lichtelektrischen Effekt der Alkalimetalle. Da nämlich durch Lenard sehr wahrscheinlich gemacht ist, daß die positiven Elektrizitätsträger freie Metallatome sind, so muß die lichtelektrische Wirkung für das ganze Spektrum vom Ultraroten bis zum Ultravioletten eintreten, und die Alkaliatome werden in der Flamme sofort Elektronen abgeben. Diese Vorstellung ist durch den Parallelismus zwischen Leitfähigkeit der Alkalisalze und Atomgewicht einerseits und zwischen lichtelektrischem Effekt und Atomgewicht andererseits so von selbst gegeben, daß sie kaum näherer Begründung bedarf. Der Unterschied mit der Lenardschen „Nähewirkungstheorie" ist also fundamental. Nach dieser sollen im wesentlichen bei Annäherung der Metallatome aneinander Elektronen frei werden. Jede Theorie, welche die lichtelektrische Elektronenbefreiung nicht zum Fundament hat, müßte erklären, warum beim freien belichteten Metallatom in der Flamme die lichtelektrische Wirkung ausbleiben sollte. Der Hinweis sei gestattet, daß ich schon in meiner ersten Arbeit[1]) in diesem Gebiete nach diesem Parallelismus suchte. Damals aber war die von Elster u. Geitel und Lenard gefundene lichtelektrische Empfindlichkeit außerhalb des Ultraviolett noch nicht bekannt. — *Nicht geladene, chemisch ungebundene Metallatome gibt es hiernach in der Flamme in einem in Betracht kommenden Betrage überhaupt nicht. Der Ladungswechsel positiver Metallatome bezieht sich deshalb nur auf die mehrfachen Ladungseinheiten.* Vgl. § 7 p. 541.

Die Elektronenbefreiung in der Flamme erfolgt bei Anwesenheit von Platinelektroden nicht *nur* im Volumen, sondern auch durch Oberflächenwirkung, und zwar erstens durch Stoß, wenn ein Kathodenfall von einigen *Volt* da ist, wobei aber die Elektronenabgabe wahrscheinlich in der Hauptsache nicht vom Platin erfolgt, sondern von dem mehr als ein Elektron abgebenden Alkaliatom. Ein Kathodenfall ist stets da, wenn nicht Oxydelektroden Verwendung finden, vorausgesetzt, daß die äußere Spannung einige Zehntelvolt übersteigt, und daß die Platinelektroden auf gleicher Temperatur sind.

Nachstehende Fig. 1 zeigt den Potentialfall zwischen zwei Platinelektroden auf Gelbglut von etwa 1 cm^2 Oberfläche und 17 mm Abstand.[1]) Die Klemmenspannung betrug

1) E. Marx, Ann. d. Phys. 2. p. 785. 1900.

2,8 Volt. Der Potentialfall an der Kathode ist über 200 Volt/cm. Selbstverständlich ist er durch die Sondenmessung dicht an der Elektrode wesentlich gefälscht; sicher aber ist er von solcher Stärke, daß Stoßionisation eintritt. — Dieser Potentialfall schwächt sich sehr wesentlich ab, wenn die Kathode stärker von Salzdampf umgeben ist, als die übrigen Teile der Flamme. Er wird aber nur beseitigt, wenn die Kathode mit Oxyd belegt oder die andere stark gekühlt wird. Bei der Anordnung von mir und der von Moreau ist die negative Elektrode sehr stark erhitzt gewesen; die positive Elektrode war bei mir auf schwacher Rotglut. Hierdurch wurde bei meiner Anordnung ein beträchtlicher linearer Potentialfall zwischen den Elektroden erzielt, und das Gefälle rückte z. T. von der Kathode fort. Bei Moreau war ebenfalls neben starkem Kathodenfall relativ starker Potentialfall von der Kathode entfernt, da an der Kathode das Salz die Leitfähigkeit erhöhte und dort das Gefälle reduzierte. Die Folge davon ist, daß die Elektronenemission von der Oberfläche sehr stark auch im Teile zwischen den Elektroden in Betracht kam. Bei solchen Anordnungen, bei denen Platinelektroden verwendet werden, und das in Betracht kommende Gasvolumen in Hinsicht der Ionenlieferung nicht um das Vielfache die Ionisation von der Kathode her überwiegt, ist es unzulässig, zur Erklärung der Beobachtungen Formeln heranzuziehen, welche nicht den durch den Kathodenfall bedingten Vorgängen Rechnung tragen. Dies ist um so mehr dann der Fall, wenn die Oberflächenionisation eine wesentliche Konzentrationsänderung der negativen Ionen im Flammenkörper selbst bewirkt und hierdurch den in den theoretischen Ansätzen meist vernachlässigten, sehr beträchtlichen Diffusionsverlust der negativen Elektrizitätsträger kompensiert.

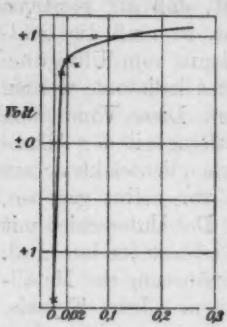

Fig. 1.

§ 4. Berechnung der Wechselzahl aus der lichtelektrischen Theorie der Flammenleitung.

In folgender Weise wird diese Oberflächenionisation in Rechnung gesetzt:

Im Volumen der Flamme sind wanderungsfähige positive und negative Ladungen vorhanden, die sowohl an der Oberfläche der Kathode entstanden sind, als auch im Volumen der Flamme selbst sich gebildet haben.

Würden allein im Volumen die gleiche Zahl positiver und negativer Ionen erzeugt, so würde im größten Teil der Flamme wegen der großen Beweglichkeit der negativen Ionen im Vergleich zu den positiven, eine Abdiffusion nach dem äußeren Rande der Flamme stattfinden, da diese infolge des Elektronenverlustes nach außen positive Ladung gegen das Innere aufweist. Alte Experimente von Holtz und Neureneuf mit Außenelektroden zeigen, daß elektrodenlose Flammen keine homogene Ionenverteilung aufweisen, sondern im elektrostatischen Felde sich in zwei Flammen zerspalten. Wenn man aber Pt-Elektroden in die Salzflamme bringt, so läßt sich erreichen, daß in einem großen Teile des Volumens zwischen den Elektroden lineares Gefälle herrscht, die positive Volumenladung also verschwindet, indem die Abdiffusion der negativen Ionen z. T. durch den negativen Oberflächenionisationsstrom kompensiert wird.

Es bezeichnet:

X die Feldstärke, X_n den Kathodenfall, X_m den linearen Potentialfall zwischen den Elektroden.

K_1, K_2 die Geschwindigkeit im Felde einer elektrostatischen Einheit bei dauernder Ladung.

n_1, n_2 die Anzahl der gleichzeitig vorhandenen Ionen gleich $n\,\beta_1$, $n\,\beta_2$, wo

β die Zahl ist, die angibt, wieviel von den im Kubikzentimeter vorhandenen Atomen gleichzeitig einfach geladen, also wanderungsfähig sind (Lenardsche Wechselzahl). $\beta\,n$ ist die Anzahl gleichzeitig wanderungsfähiger Ladungen im Kubikzentimeter.

n die Volumenkonzentration [cm^{-3}] der Flamme infolge der Salz- und Gaszufuhr.

$q'\,n'$ die pro Quadratzentimeter der Kathode bestehende Ionenmenge (Flächendichte [cm^{-2}]) als Folge des Auftreffens eines Metallatoms mit dem Emissivitätskoeffizienten q' auf Pt.

$n\,p$ die Anzahl freier positiver Ladungen im Polarisationsgebiete der Kathode pro Kubikzentimeter.

$q\,n$ die Anzahl der Metallatome im Kubikzentimeter mit dem Emissivitätskoeffizienten q für Elektronen, unter der Einwirkung der die Flamme durchsetzenden elektromagnetischen Strahlen.

d die Länge des linearen Gefälles in der Flamme.

φn der Bruchteil der Metallatome, die als „aktive" Metallatome gleichzeitig vorhanden sind. Sie werden als „aktiv" bezeichnet, wenn sie frei oder in einem Atomverband sind, in dem sie Elektronen abgeben können. φ ist also eine chemische Konstante. Chlorzusatz verringert φ. φ bezeichnet hier demnach auch den Bruch der zwischen den Elektroden überhaupt freiwerdenden Elektronen, dividiert durch die Metallatome, die zwischen die Elektroden zerstäubt werden.

v die Flammengeschwindigkeit.

h die Höhe der Elektrode in der Flamme.

K_1, K_2, u_0, v_0 die berechenbare Wanderungsgeschwindigkeit unter der El. St. E., resp. pro Volt/cm.

βK_1, βK_2, βv_0, βu_0 die mittlere beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit.

Die x-Achse gehe in Richtung Anode—Kathode. Bezeichnet X den Potentialfall in Richtung der positiven y-Achse, n_1 die Anzahl der positiven, n_2 die der negativen Ionen, e die Ladung, so ist nach Poisson:

$$\frac{dX}{dx} = 4\pi(n_1 - n_2)e \tag{1}$$

und die Stromstärke pro Quadratzentimeter:

$$i = (n_1 K_1 + n_2 K_2) X e, \tag{2}$$

wo K_1, K_2 die Geschwindigkeiten im Felde einer elektrostatischen Einheit bei dauernder Ladung sind. n_1, n_2 sind mit der Gesamtzahl der Metallatome durch die Beziehung verbunden

$$n_1 = \beta_1 n, \quad n_2 = \beta_2 n$$

wo β_1 und β_2 die Wechselzahlen in dem betrachteten Flammenteil bedeuten und den Bruchteil der gleichzeitig vorhandenen wanderungsfähigen Ladungen eines Vorzeichens, dividiert durch die Zahl der Metallatome im Kubikzentimeter darstellen. Dann folgt in bekannter Weise durch Elimination von $n_1 e$ und $n_2 e$ aus (1) und (2):

$$\begin{cases} n_1 e = \dfrac{1}{K_1 + K_2}\left\{\dfrac{i}{X} + \dfrac{K_2}{4\pi}\dfrac{dX}{dx}\right\}, \\ n_2 e = \dfrac{1}{K_1 + K_2}\left\{\dfrac{i}{X} - \dfrac{K_1}{4\pi}\dfrac{dX}{dx}\right\}. \end{cases} \tag{3}$$

Im Volumen der Flamme sind Ionen vorhanden, die sowohl an der Oberfläche der Kathode entstanden sind, als auch solche, die im Volumen der Flamme selbst sich gebildet haben.

Herrscht im Volumen der Flamme auf einer Strecke d_m linearer Potentialfall X_m, so kommen gleichviel negative und positive Ladungen auf diesen Teil der Flamme. Bei einer Flammengeschwindigkeit von v cm/sec und einer Elektrodenhöhe h werden diesem Teile der Flamme in der Sekunde, wenn $n\varphi$ aktive Metallatome (wo φ kleiner als 1 ist) vorhanden sind und wenn q die Emissionszahl der freien Metallatome für Elektronen unter der Wirkung der elektromagnetischen Strahlung der Flamme bezeichnet, negative Ladungen zugeführt in der Anzahl:

$$\frac{v}{h} q n \varphi d_m .$$

Infolge der Oberflächenionisation treten in das betrachtete Volumen nach Überschreitung der Grenze des linearen Gebietes:

$$\frac{q' n' K_2 X_m}{d_m} .$$

Hier ist $q' n'$ die pro Quadratzentimeter der Oberfläche der Kathode für eine bestimmte Atomart bestehende Flächendichte, wobei q' der Emissionskoeffizient des Metallatoms für Elektronen ist, wenn das Atom auf die Platinelektrode oder das Metallsalz in ihrer Nähe auftrifft. *Es wird angenommen, daß im Kathodenfall ein prozentuell sehr geringer Bruchteil der $q'n'$ wegen des starken Gefälles verloren geht. Im linearen Teile selbst werden die $q' n'$ durch Recombination ebenso wie die dort entstehenden Elektronen vernichtet, so daß keine $q' n'$ über diesen Teil hinausgelangen.* — Auf die Erzeugung der $q' n'$ Elektronen, die vom Kathodenfalle abhängt, komme ich auf p. 531 zurück. — Es sind aber in gleicher Anzahl positive und negative Ionen dort vorhanden, wo das Gefälle linear ist. Der Überschuß der aus der Oberflächenionisation eintretenden Elektronen über die der Flamme zugeführten positiven ist kompensiert durch die Abdiffusion der Elektronen, die dem Konzentrationsgefälle proportional ist; ohne das Hinzukommen des Oberflächenionisationsstromes würde freie positive Elektrizität auf einem Teile der Strecke vorhanden sein, auf der linearer Potentialfall herrscht. Auf der Strecke d_m mit X_m ist die Gesamtzahl konstant.

Durch Rekombination gehen $\alpha \beta^2 n^2 d_m$, wenn βn die Anzahl der gleichzeitig vorhandenen wandernden Ladungen

eines Vorzeichens ist, und α die Rekombinationskonstante ist, verloren; durch den Strom selbst treten in den linearen Teil der Länge d_m

$$\frac{d}{dx}(\beta K_1 n X d_m)$$

positive und

$$-\frac{d}{dx}(\beta K_2 n X d_m)$$

negative Ionen ein. An irgendeiner Stelle der Flamme ist $n_1 = \beta_1 n$, $n_2 = \beta_2 n$, und ganz allgemein wird hiernach die Gleichgewichtsbedingung bei Division durch d_m:

$$(4) \quad \begin{cases} \frac{d}{dx}(K_1 X n_1) = \frac{\nu}{h} q n \varphi + \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m^2} - \alpha n_1 n_2 \\ -\frac{d}{dx}(K_2 X n_2) = \frac{\nu}{h} q n \varphi + \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m^2} - \alpha n_1 n_2 , \end{cases}$$

oder:

$$n_1 \frac{dX}{dx} + \frac{dn_1}{dx} X = \frac{1}{K_1}\left(\frac{\nu}{h} q n \varphi + \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m^2} - \alpha n_1 n_2\right)$$

$$n_2 \frac{dX}{dx} + \frac{dn_2}{dx} X = -\frac{1}{K_2}\left(\frac{\nu}{h} q n \varphi + \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m^2} - \alpha n_1 n_2\right).$$

Subtrahiert man die zweite Gleichung von der ersten und substituiert aus (1) $n_1 - n_2$, so erhält man:

$$(5) \quad \frac{d^2 X^2}{dx^2} = 8\pi e \left(\frac{\nu}{h} q n \varphi + \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m^2} - \alpha n_1 n_2\right) \frac{K_1 + K_2}{K_1 K_2} .$$

Ist K_2 wesentlich größer als K_1, so ist der Strom für die Fläche 1:

$$(6) \quad i = n_2 K_2 X e = n \beta_2 K_2 X e .$$

Da im Stromkreis

$$\frac{di}{dx} = \frac{d(n_2 K_2 X e)}{dx} = 0 ,$$

so folgt aus (4) für die gleiche Anzahl positiver und negativer Ionen ($\beta_1 = \beta_2$) im linearen Gefälle:

$$(7) \quad \frac{\nu}{h} q n \varphi + \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m^2} = \alpha \beta^2 n^2 .$$

Es ist zu beachten, daß α selbst gleich der Zahl der Zusammenstöße der Ionen dividiert durch die Anzahl derselben ist, sich also auf βn bezieht, nicht auf n.

Die Elektronenerzeugung an der Oberfläche, oder dicht vor ihr (Moreau) erfolgt, wenn der Kathodenfall einige Volt/cm überschreitet, durch die positiven Ionen, die auf die Kathode oder auf die Metallatome in ihrer Nähe stoßen. Es soll hierbei, wie in § 3 ausgeführt ist, offen gelassen werden, ob das bereits geladene positive Alkaliion selbst weitere, von dem Koeffizienten q' abhängige Elektronen abspaltet, oder ob diese Elektronen am Platin frei werden. Ersteres erscheint wahrscheinlicher. Der Kathodenfall in der Flamme beträgt, wie nochmals hervorgehoben wird, bei einer Klemmenspannung von 2,8 Volt bei Elektroden, die auf gleicher Temperatur gehalten werden, bereits über 200 Volt/cm (vgl. § 3).

Diese so entstehende Oberflächenionisation wird der Menge der positiven Ionen, die sich im Polarisationsgebiet der Kathode ansammeln, und ihrer Geschwindigkeit proportional gesetzt. Das aus dem Polarisationsgebiete kommende Ion wird auf seiner Wegstrecke im Kathodenfall keinen Ladungswechsel zu erleiden haben.

Es sei $n\,p$ die im stationären Zustande im Polarisationsgebiet vorhandene Konzentration der positiven Ionen, wo p ceteris paribus vom Alkaliatom spezifisch abhängt. X_k sei der Kathodenfall. Dann ist, wenn im Kathodenfall die Rekombination prozentual gering ist:

$$\frac{q'\,n'\,K_2\,X_k}{d_m} = K_1\,n\,p\,X_k^2 \cdot \tag{8}$$

Die Substitution in Gleichung (7) ergibt für die Wechselzahl die Gleichung:

$$\beta = \sqrt{\frac{q}{n\,\alpha}\left(\frac{\varphi\,\nu}{h} + \frac{X_k\,K_1\,p}{q\,d_m}\right)} \cdot \tag{9}$$

Diese Formel beherrscht die bei der Wanderung der einfachen Ionen oder Elektronen beobachteten Erscheinungen einheitlich. Sie erklärt die Gesetzmäßigkeiten, die bei den leichten (nicht nur den aus Konglomeraten bestehenden) Ionen durch das Experiment sichergestellt sind, ohne weitere Hilfshypothese. (Hierauf wird eingehend in den §§ 5 und 6 eingegangen.)

§ 5. Wechselzahl und Einfluß des Druckes auf die Wanderungsgeschwindigkeit.

Da Andrade hat den Einfluß des Druckes auf die Leitfähigkeit der Flamme und auf die Wanderungsgeschwindigkeit der leuchtenden, positiven schweren Ionen in der Flamme gemessen. Aus diesen Versuchen hat Hr. Lenard gefolgert, daß es nicht die Zusammenstöße der Gasmoleküle mit den Metallatomen sein können, welcher die Ionisation proportional ist, da sonst die Leitfähigkeit selbst unabhängig vom Druck sein müßte. Denn die berechenbare Wanderungsgeschwindigkeit K_1, K_2 ist dem Drucke p umgekehrt proportional, und die Leitfähigkeit λ ändert sich wie $1/p$, wenn die Ionenzahl konstant bleibt; nimmt aber die Zahl der Ionen proportional mit den Begegnungen zu, so kann λ sich nicht mehr proportional mit K_2 (der hier wesentlichen Wanderungsgeschwindigkeit) ändern.

Dieser Schluß ist eindeutig. Dagegen ist es der weitere, daß es Zusammenstöße der Metallatome untereinander sind, welche die Ionisation verursachen, nicht. Auch die hier vorgeschlagene Hypothese der lichtelektrischen Ionisation der Alkaliflammen ist mit Da Andrades Experimenten über die Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit vom Druck in Einklang.

Nach beiden Theorien, der „Nähewirkungstheorie“ und der „lichtelektrischen Theorie“, so grundverschieden in Voraussetzung und Ergebnis sie sind, folgt aber die gleiche Abhängigkeit der Wechselzahl β von der Rekombinationskonstante.

Anmerkung: Die Trennung[1]) des a in zwei Bestandteile, wobei b der Bruchteil der Begegnungen ist, der zur Rekombination führt und von Lenard zu 0,07 für Luftionen angenommen ist, und c_z die Begegnungszahl darstellt, führt bei Zugrundelegung der Maxwellschen Formel

$$c_z = \sigma^2 \pi \sqrt{W_1^2 + W_2^2},$$

wenn σ die Summe der Radien, W_1, W_2 die Molekulargeschwindigkeiten entgegengesetzt geladener Träger bezeichnet, wohl nicht zur richtigen Größenordnung von a. Dies zeigt folgende Rechnung: Für Luft von Atmosphärendruck ist für die positiven Ionen, die dreifache Masse gegenüber dem Luftmolekül haben, und für die negativen Träger mit zweifacher $W_1 = 9 \cdot 10^2$ cm/sec, $W_2 = 1{,}5 \cdot 10^4$ cm/sec. Dann tritt ein Zusammenstoß ein, wenn σ fünfmal so groß ist wie der Radius eines Luftmoleküls. Letzterer ist $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm.[2])

Die Zahl der Zusammenstöße wird also in dt gleich:

$$c_z n_1 n_2 dt = 2{,}7 \cdot 10^{-10} n_1 n_2 dt.$$

---

1) P. Lenard, Heidelb. Akad. A 17. 1914.

2) Jeans, Dynam. Theorie of Gases p. 252.

Die Versuche von Hrn. Da Andrade zeigen nun tatsächlich diese Abhängigkeit, was bisher nicht bemerkt wurde und ohne Einführung der Wechselzahl unerklärt bleiben würde. Die Leitfähigkeit ist gegeben durch

$$\lambda = K_2 \beta n ,$$

da K_1 sehr klein gegen K_2 ist und das Feld $X = 1$ ist. n ist konstant; also ist λ proportional $K_2 \beta$.

Die Beobachtungen Da Andrades[2]) sind in folgender Tabelle p. 534 wiedergegeben.

Wenn die Leitfähigkeit bei Konstanthaltung des n lediglich von der Geschwindigkeit K_2 abhängen würde, so müßte sie mit dem reziproken Druck linear abnehmen. Hr. Da Andrades Versuche ergeben aber keine lineare Abhängigkeit vom Druck, und er glaubte deshalb, aus seinen Versuchen

---

Die beobachtete Zahl der Rekombinationen ist:

$$a n_1 n_2 d t = 1{,}5 \cdot 10^{-6} n_1 n_2 d t .$$

Also ist die Zahl der Rekombinationen 6000mal so groß wie die aus der Maxwellschen Formel berechnete Begegnungszahl. Tatsächlich muß bereits bei Berechnung der Begegnungszahl, wie Langevin zeigte, die Ladung berücksichtigt werden. Die maximale Zahl der Begegnungen wird dann entsprechend obiger Bezeichnung:

$$c_q = 4\pi (K_1 + K_2) e ,$$

und es wird der Bruchteil der Begegnungen, die in Rekombinationen enden,

$$b = \frac{a}{c\, 4\pi (K_1 + K_2)} \sim 0{,}30 \text{ bei Atmosphärendruck.}$$

Hier sind K_1, K_2 die Beweglichkeiten unter dem Gefälle einer elektrostatischen Einheit, e die Ladung. Für Flammengase nehme ich für Elektronen K_2 zu etwa 43000 $\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ für dauernde Ladung.[1]) Falls sich die $n\beta$ im gleichen Zeitmoment vorhandenen Ionen so verhielten wie $n_1 = n\beta$ dauernd geladene, und falls ferner keine Wanderung im angelagerten Zustande einträte, würde $c_q b = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ gegenüber $7{,}5 \cdot 10^{-8}$, bei Voraussetzung der Stoßformel. Beides trifft nicht zu; aber selbst wenn man für K_2 nur 1000 cm/sec einsetzen würde, was sicher wesentlich zu klein ist, würde $c_q b$ sich noch um den Faktor 10000 von der nach der Stoßformel berechneten Begegnungszahl unterscheiden. Im Falle der Berechtigung dieses Einwandes würden verschiedene quantitative Berechnungen der zitierten Abhandlung für die langsamen leuchtenden positiven Träger andere werden.

---

1) E. Marx, Handb. d. Radiologie 4. Artikel „Flammenleitung" (im Erscheinen).

2) Da C. Andrade, Phil. Mag. 24. p. 34. 1912. Diss. Heidelberg.

Druck p in Atmosphären	Leitfähigkeit λ in willk. Einheiten	$p\lambda$	$p^2\lambda$
1,0	10,4	10,4	10,4
1,6	6,2	9,9	15,8
1,90	3,6	7,2	13,6
2,4	2,3	5,0	13,2
2,55	2,4	6,1	15,6
3,1	1,3	4,0	12,5
4,0	0,80	3,2	12,8
4,05	0,80	3,2	12,9
5,0	0,55	2,75	13,7
5,2	0,50	2,6	13,5

schließen zu müssen, daß Versuchsfehler trotz der Sorgfalt seiner Beobachtungen sich eingeschlichen hätten. Nun aber ist die Leitfähigkeit nicht const. K_2, sondern = const. βK_2, und β ist nach beiden Theorien für ein und dasselbe Salz:

$$= \frac{\text{const.}}{\sqrt{a}}.$$

Also folgt, daß sich λ umgekehrt wie $K/\sqrt{a}$ ändern muß.

Die Rekombinationszahl a nimmt nun nach Langevins[1] Arbeiten bei Drucken zwischen 0,2—1 Atm. etwa proportional mit p zu. Dies ist so zu verstehen, daß der Bruchteil b sämtlicher möglicher Begegnungen $c_q = 4\pi(K_1 + K_2)e$, der zu wirklichen Rekombinationen $b\,c_q = a$ führt, sich der 1 um so mehr nähert, je höher der Druck wird. Es ist also

$$b = \frac{a}{4\pi(K_1 + K_2)e} = f(p).$$

K_1, K_2 sind die freien Beweglichkeiten unter einer elektrostatischen Einheit. Die Theorie dieser Abhängigkeit des a vom Druck ist von Townsend[2]) in einer sehr interessanten Untersuchung gegeben worden.

Bei Verwertung der Druckabhängigkeit des a für die Deutung der Experimente in Flammengasen ist zu beachten, daß bei normalem Drucke der Prozentsatz der in Rekombinationen endenden Begegnungen, außerordentlich geringer ist als bei Gasen gewöhnlicher Temperatur. Nach einer an

1) P. Langevin, Compt. rend. 137. p. 177. 1903.

2) Handb. d. Radiologie. Bd. I. Artikel Townsend. (Leider vom Verlage wegen des Krieges nicht verausgabt.)

experimenteller Basis fußenden Schätzung Moreaus[1]) beträgt b ca. 0,5—0,1 Proz. in Flammen von Atmosphärendruck, während b für Luft von gewöhnlicher Temperatur 25—30 Proz. der möglichen Begegnungen ausmacht. Die Abhängigkeit der Rekombinationszahl α vom Druck bei normaler Temperatur ist demnach für Flammengase nicht so zu verwerten, wie sie sich für normale Temperatur ergibt, wo bereits 30 Proz. der Maximalzahl der Begegnungen in Rekombinationen enden, sondern so, wie im Falle von etwa 0,2 Proz. wirklicher Rekombinationen. Die Tabelle zeigt hier die Abhängigkeit des sich rekombinierenden Bruchteils b vom Druck:

p in Atmosphären	b	b/p^2
0,20	0,01	0,25
0,49	0,06	0,25
1,00	0,27	0,27

Es ist also bei etwa 1—25 Proz. der in Rekombinationen ausgehenden Begegnungen, b dem Quadrate des Druckes angenähert umgekehrt proportional; $b = \text{const}\ p^2$ also $\alpha = \text{const}\ p$. Für Rekombinationen, die unter 1 Proz. liegen, ist die Zunahme des α mit dem Druck schneller als linear zu erwarten, da b dann noch stärkere Druckabhängigkeit zeigt.

Für den Fall von etwa 1 Proz. Rekombinationen würde also

$$\lambda = \text{const.}\ K_1 \beta = \text{const.}/p^{3/2}$$

sein. Für geringeren Prozentsatz, wie im Falle der Flammengase, ist die Abhängigkeit zu erwarten, die einem Drucke unterhalb 0,5 Atm. bei normaler Temperatur entspricht. Es ist demnach α stärker vom Druck abhängig, und

$$\lambda = \frac{\text{const.}}{p^3},$$

weitgehender erfüllt zu erwarten als $\text{const.}/p^{3/2}$.

In der letzten Spalte der Tabelle (p. 534) ist die innerhalb der Versuchsfehler vollständige Übereinstimmung der Konstanz von λp^2 mit den Messungen wiedergegeben. Der Gang in den Zahlen ist vollständig verschwunden.

1) G. Moreau, Ann. de Chem. et de Phys. 8. p. 307. 1911.

Diese Versuche beweisen demnach auf Grund der hier statuierten Abhängigkeit der Rekombination vom Druck die Existenz der Wechselzahl. Auch die direkten Messungen der Wanderungsgeschwindigkeiten der schweren positiven Ionen in ihrer Abhängigkeit vom Druck sind mit diesen Überlegungen nicht in Widerspruch.[1])

§ 6. Die Emissivitätskonstante der Alkalimetalle.

Die Beziehung der in der Formel für β enthaltenen Konstanten q zum Atomgewicht hat Hr. Lenard aus den vom Verfasser und von Moreau gefundenen Quadratwurzelgesetz als proportional A abzuleiten gesucht, wenn A das Atomgewicht ist. Der Weg der Ableitung beruht auf der Voraussetzung, daß ein geladenes Alkaliatom, das sich mit einem Elektron rekombiniert hat, erst wieder zum Ion wird, wenn es mit einem Metallatom zusammenstößt. Für den Fall der Moreauschen Anordnung wäre letzteres eventuell nicht erfüllt, da in der reinen Flamme, durch die die Wanderung erfolgt, keine Metallatome vorhanden sind, und hieraus würde sich ergeben, daß die Messung von Moreau nicht $v_0 \beta$ ergibt; aus der Voraussetzung aber, daß diese Messungen hierdurch gefälscht sind, wird die Beziehung zwischen q und A erhalten. Nun aber haben meine Messungen das gleiche Resultat ergeben, trotzdem *innerhalb* der Salzflamme, nicht wie bei Moreau in der reinen Flamme gemessen wurde, und hier ist es ausgeschlossen, die Annahme fehlender Metallatome zu machen. Da vielmehr auch in diesem Falle (bis zu $2n$. KCl-Zerstäubung) das gleiche Resultat sich ergibt, so folgt hieraus, daß die Hypothese, das Resultat Moreaus und die hiermit verbundene Abhängigkeit von der Konzentration wäre durch Mangel an Metall vorgetäuscht, unzutreffend ist. Da aber weiter für die Ionenbefreiung durch Nähewirkung in der Flamme das Metall notwendig ist, so läßt sich die Nähewirkungstheorie nur durch Hineinbringen einer anderen, neuen Annahme zur Erklärung der Versuche heranziehen, wenn anders man nicht schließen will, daß zur Befreiung von Elektroden *keine* Begegnungen der Metallatome mit ihresgleichen erforderlich sind. Hierauf wird in § 9 zurückgekommen.

1) Vgl. Handb. d. Radiologie. Bd. IV. Artikel „Flammenleitung" (im Erscheinen).

Diese Schwierigkeiten fallen für die lichtelektrische Theorie fort. In Hinsicht der Emissivitätskonstante q kommt man aber auf anderem Wege zu der wirklich statthabenden direkten Proportionalität mit A, wenn man die Feldverteilung, die bei den Versuchen von Arrhenius (§ 1, IV) und Smithells, Wilson und Dawson (§ 1, V) herrschte, mit in die Rechnung zieht. Bisher wurde aus diesen Versuchen nur auf ungefähre Proportionalität mit dem Strom geschlossen, aus der, ohne Berücksichtigung der Feldverteilung, sich nicht Proportionalität des q mit A, sondern mit A^2 ergeben würde. Auch die weitere, oben unter § 1, V, erwähnte Gesetzmäßigkeit bleibt unerklärt, ohne Berücksichtigung der Feldverteilung.

Es soll hier nur auf diese Gesetzmäßigkeit V näher eingegangen werden; die Folgerungen für IV ergeben sich dann aus § 9 als die gleichen.

Smithells-Wilson-Dawson zeigten, daß die Stromstärke in der Flamme, unterhalb des zweiten linearen Anstieges der Charakteristik, also für E.M.K. unter 5—6 Volt durch die Thomson-Rutherfordsche Beziehung gegeben ist

$$J - i = c_2 i^2 / E^2,$$

wo J die Stromstärke ist, die dem Sättigungsansatz der $E-i$-Kurve entspricht, i der Strom, E die Klemmenspannung ist. Die Konstante ist gegeben durch

$$c_2 A = \text{const.}$$

Diese Beziehung hat bisher noch keine physikalische Deutung gefunden, da die Thomsonsche Formel hier als reine Darstellungsformel angesehen werden muß. Nun ist, bezogen auf die Ionenmenge im Kubikzentimeter, in der Sekunde:

$$J = q n \varphi e$$

$$i^2 + i\frac{E^2}{c_2} = \frac{J E^2}{c_2},$$

also

$$i = E\sqrt{\frac{q n \varphi e}{c_2} + \frac{E^2}{4 c_2^2}} - \frac{E}{2 c_2}.$$

Es ist also sehr annähernd für E.M.K. bis zu 5 Volt bei konstanter Konzentration experimentell erfüllt:

$$i = \text{const.}\, A.$$

Wenn man nun setzen würde:

$$i = e\, n\, \beta\, (K_1 + K_2)\, X$$

und X als konstante Feldstärke einsetzen würde, so würde für die verschiedenen Salze bei konstanter Konzentration folgen:

$$i = \text{const.}' \beta = \text{const.} \sqrt{q\varphi}.$$

Also würden in gleicher Weise sowohl die Messungen von Arrhenius (vgl. § 9), wie diejenigen von Smithells, Wilson und Dawson ergeben, daß die Wechselzahl β mit A, nicht mit $\sqrt{A}$, proportional ist. Die Voraussetzung konstanten Feldes trifft aber nicht zu. Der Hauptwiderstand liegt bei diesen Versuchen an der Kathode. Der Spannungsabfall $V = i\,w$ findet an der Kathode statt, und dieser verhält sich zu dem $X_m d_m$ in der Mitte, für welchen allein streng das Ohmsche Gesetz gilt, wie $i^2 : i$, denn der Gesamtabfall in der Flamme ist nach der H. A. Wilson-J. J. Thomsonschen Beziehung:

$$V = B_1 i + B_2 i^2$$

wo sich der erste Summand auf das Gefälle X_m in der Mitte, der zweite auf den Kathodenfall X_k bezieht. Die bei den in Diskussion stehenden Messungen gefundene Beziehung besagt demnach, daß

$$V = A \text{ const.} = B_2 i^2$$

ist. Also gilt für das lineare Gefälle X_m:

$$B_1 i = \text{const.}' \sqrt{A} \quad \text{oder} \quad = \text{const.}'' \sqrt{q\varphi} \quad \text{oder}$$

$$\underline{q\varphi = \text{const.}\, A}.$$

Diese Beziehung ist im Einklang mit den lichtelektrischen Erscheinungen der Alkalisalze. Das gleiche Resultat ergeben, bei Berücksichtigung der Feldverteilung, die Arrheniusschen Messungen.

§ 7. Die beobachtbare Wanderung der leichten positiven Ionen.

Wir betrachten zunächst die *positiven Ionen*. Bei der Anordnung Moreaus ist allein die Anode von Salzdampf umgeben; das Kathodengefälle ist in diesem Falle als konstant bei Einbringung der verschiedenen Salze anzusehen. Die Messung erfolgt an vollständig reduzierten Metallatomen, welche in die salzfreie Flamme eintreten. Deshalb ist bei dieser Messung φ annähernd 1 und konstant für alle Metall-

atome. Nach den Ausführungen in § 3 p. 525 kann nach der lichtelektrischen Hypothese praktisch ein Ladungswechsel sich lediglich auf mehrfache Einheitsladung beziehen. Es ist also nach Formel (9):

$$u_0 \beta \sim u_0 \sqrt{\frac{q}{n} \frac{\varphi}{a} \frac{\nu}{h}},$$

wo β die Wechselzahl, u_0 die theoretisch berechenbare Beweglichkeit, q die Emissivitätskonstante, φ die chemische Konstante, a der Rekombinationskoeffizient, ν die Flammengeschwindigkeit, h die Elektrodenhöhe ist.

Da nach dem Vorhergehenden, im Ausdruck unter der Wurzel ceteris paribus n, a, ν, h, φ konstant sind für verschiedene Salze, so ist β von q allein abhängig, welches dem Atomgewicht proportional ist, so daß:

$$u_0 \beta \sim u_0 \sqrt{A},$$

wenn A das Atomgewicht ist.

u_0 ist berechenbar, und zwar lege ich der Rechnung die Langevinsche Form der Lenardschen Formel in der Form zugrunde:

$$K_1 = \frac{3}{8} \frac{e}{N} \sqrt{\frac{3(M+m)}{2\pi M^3 V^2 m}} \frac{1}{S^2}.$$

Hier sind sämtliche Konstanten aus vorliegenden Messungen zugänglich. Eine Zusammenstellung der Flammenkonstanten findet sich bei Hrn. Lenard.[1]) Aus Dichte und innerer Reibung [A. Becker[2])] und Temperatur, lassen sich nach bekannten Formeln die Anzahl der Flammenmoleküle N, die molekulare Geschwindigkeit V der Atomradius ($r = 1{,}28 \cdot 10^{-8}$ cm) und das Molekulargewicht der Flammengase $M = 18$ berechnen. m ist das Atomgewicht des Metallatoms, e seine Ladung. Um die Summe der Radien S des wandernden Metallatoms und des Flammenmoleküls zu erhalten, ist die Berechnung des ersteren erforderlich. Es liegen verschiedene Berechnungen hierfür vor, z. B. von Lindemann[3]) und von Lenard.[4]) Die Berechnung Lenards fußt auf der Formel von Grüneisen und ergibt für tetraedrische Lagerung die in folgender Tabelle angegebenen Zahlen.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 41. p. 68. 1913.
2) A. Becker, Ann. d. Phys. 24. p. 823. 1907.
3) F. A. Lindemann, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 13. p. 484. 1911.
4) P. Lenard, Heidelb. Akad. A 17. 1914.

Wird die Masse der H-Atome $1{,}70 \cdot 10^{-24}$ gesetzt, so ist $M = 31 \cdot 10^{-24}$, entsprechend einem mittleren Atomgewicht von 18,
$V = 1{,}58 \cdot 10^{5}$ cm/sec aus Dichte und Temperatur (1900° C.),
$N = 3{,}5 \cdot 10^{18}$.

Dann ergibt die Langevinsche Formel die unter u_0 angegebenen Zahlen.

Diese Langevinsche Formel gibt auch, wie die Lenardsche (entgegen verschiedenen Angaben in der Literatur) für den Fall großer Trägermasse m gegen die Masse des Gasmoleküls M, Unabhängigkeit der Wanderung von der Masse des Ions. Den Unterschied gegenüber der Lenardschen Formel, für die Hr. Lenard die Priorität hat, halte ich bei Langevin, trotz teilweiser Einführung von Fernkräften, für begründet. Wesentlich ist, daß die Masse des Metallatoms nicht so beträchtlich ist, daß u_0 unabhängig von ihr wird, weder nach der Lenardschen, noch nach der Langevinschen Formel.

	Li	Na	K	Rb	Cäs
A	6,94	23	39	85	132,8
r	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$	$1{,}77 \cdot 10^{-8}$	$2{,}19 \cdot 10^{-8}$	$2{,}35 \cdot 10^{-8}$	$2{,}53 \cdot 10^{-8}$
u_0	62,5	34,2	23,8	19,7	16,3
$u_0\sqrt{A}$	164,6	164	148,6	181	188

Es ist deshalb eine außerordentlich große Schwierigkeit gewesen, bisher die von Moreau beobachtete Unabhängigkeit der Wanderung der positiven Metallatome zu erklären. Hierauf hat H. A. Wilson[1]) mit Recht ausdrücklich hingewiesen, ohne einen Ausweg zu finden. Das in der Tabelle angegebene Resultat der durchgeführten Rechnung für u_0 zeigt aber, daß nicht in der Größe der Trägermasse, wie behauptet worden ist, der Grund für die Unabhängigkeit liegt.[2])

Die Zahlen für u_0 verhalten sich vielmehr sehr nahe umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus dem Atomgewicht des Metallions, wie dies die letzte Spalte zeigt.

1) H. A. Wilson, Phil. Mag. 27. p. 712. 1911.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 40. p. 402. 1913 vertritt dort diese Ansicht.

Also ist:

$$\mu_0 = \frac{\text{const.}}{\sqrt{A}}.$$

Die Masse, selbst des Caesiumatoms, auf das die Messungen Moreaus sich nicht ausdehnen, ist keineswegs so groß, daß gegen sie in der Geschwindigkeitsformel die des umgebenden Gases zu vernachlässigen ist. Für alle Alkaliatome folgt demnach, da $\beta = \text{const.}\sqrt{A}$ ist, für die beobachtete Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Metallatome in der Flamme

$$\underline{u_0 \beta = \text{const.}}$$

Dies ist die von Moreau bei Messung in der salzfreien Flamme beobachtete Gesetzmäßigkeit (§ 1, Satz III). Sie ist hier zum erstenmal erklärt. Diese Unabhängigkeit der beobachteten Wanderung der leichten positiven Ionen hat natürlich gar nichts mit der zu tun, die bei den schweren positiven Ionen von Lenard und seinen Schülern beobachtet wurde. Denn die Unabhängigkeit dieser von dem Atomgewicht des wandernden Ions, beruht darauf, daß das Ion durch Anlagerungen so groß ist, daß für die Beweglichkeit lediglich die Molekulargröße des umgebenden Gases in Betracht kommt, wie dies aus der Lenard-Langevinschen Formel in qualitativ gleicher Weise folgt, wenn m groß gegen M wird.

Da nun für Li der Wert des u_0 von etwa 62,5 $\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ mit dem gemessenen $u_0 \beta = 80$ $\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ beinahe innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmt, β aber selbst für Caesium ($u_0 = 16{,}3$) wesentlich kleiner als 1 ist, so folgt aus dem beobachteten Wert, daß das einzelne, schnell wandernde Alkaliatom *mehrfache Ladung* annimmt. Dies ist in Übereinstimmung mit der lichtelektrischen Theorie (§ 3), nach der der Ladungswechsel bei den freien Metallatomen sich lediglich auf mehrfache Ladung beziehen kann. Diese Annahme fiele fort, wenn der Wert des $u_0 \beta$ nicht diese Größenordnung erreicht. Ich halte aber den Moreauschen Wert, der mit dem H. A. Wilsons übereinstimmt, für richtig.

§ 8. Das Quadratwurzelgesetz bei den negativen Trägern.

Ist die Kathode von Salzdampf umgeben, und wird von Platinelektroden mit relativ großer Oberfläche ein geringes

Gasvolumen eingeschlossen, so wird die Ionendichte im linearen Teile des Gefälles durch die von der Oberfläche ausgehende Ionisation wesentlich gegenüber der aus dem Volumen, und es wird nach Formel 9 in § 4:

$$\beta \sim \sqrt{X_k \frac{u_0 p}{n \alpha d_m}},$$

α ist nach § 5 p. 533 konstant bei Änderung des Metalles und annähernd $b\, 4\pi e K_2$. Die geradlinige Strecke im Potentialverlauf, auf die sich der Gleichgewichtsansatz bezog, änderte sich bei den Messungen über den Halleffekt für die verschiedenen Salze nur wenig im Vergleich zum Abstand der Elektroden und auch bei denen Moreaus konnte sie sich nicht in einer Richtung ändern, durch die obige Beziehung von X_k, u_0 und p beeinflußt wurde.

Es folgt nach § 6 p. 538 aus der Wilson-Thomsonschen Gleichung für den Spannungsfall an der Kathode $B_2 i^2 = V$; für konstante Klemmenspannung V ist also der Kathodenfall B_2, da $i = \sqrt{A}$ const.

$$X_k = \frac{\text{const}}{A},$$

$u_0 p$ ist unabhängig vom Atomgewicht, da die Konzentration pn bei konstantem n umgekehrt proportional mit u_0 ist.

Also folgt:

$$\beta = \sqrt{\frac{\text{const}}{n A}}$$

und

$$\underline{v_0 \beta = \sqrt{\frac{\text{const}}{n A}}}.$$

Denn v_0 ist die theoretisch berechenbare Geschwindigkeit des Elektrons und ändert sich nicht mit Änderung des Salzes. Dies ist das von mir gefundene und von Moreau bestätigte Quadratwurzelgesetz (§ 1. I).

Diese Ableitung des Quadratwurzelgesetzes der Wanderungsgeschwindigkeiten läßt sofort erkennen, daß lediglich die Verhältnisse an der Kathode dieses Quadratwurzelgesetz bedingen. Die Wechselzahl β gibt den Schlüssel dieser so lange unerklärt gebliebenen Erscheinung. Bei Oxydkathoden muß die Gesetzmäßigkeit fortfallen. Dies ist von Moreau auch durch Leitfähigkeitsmessung erwiesen.

Die theoretisch sich ergebende Abhängigkeit der beobachtbaren Wanderung von der Konzentration (§ 1, II) ist völlig im Einklang sowohl mit den Messungen der Abhängigkeit der magnetischen Ablenkung der Ionen in Salzdampf durch den Halleffekt als auch mit denen Moreaus, bei dem die Wanderungsgeschwindigkeit außerhalb der Flamme, in der die Salzzerstäubung stattfand, gemessen wurde.

Tatsächlich ergeben sie beide nicht die freie Elektronengeschwindigkeit v_0, sondern $v_0 \beta$, wie es oben definiert ist. Würde man die Geschwindigkeit in der freien wanderungsfähigen Periode messen, so würde man v_0 erhalten. Solche Versuche liegen von Wilson und von Gold[1]) vor, die Geschwindigkeiten bis zu 12900 cm/sec nachweisen konnten.

Ähnliche Ergebnisse hat auch Hr. Wilckens[2]) in seiner Heidelberger Dissertation erzielt und in Abhängigkeit von der Konzentration Geschwindigkeiten zwischen 11900 bis 7800 $\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ festgestellt. Die Zahl dieser Elektronen, die fast dauernd frei sind, ist klein gegen die, welche in fortgesetztem Wechsel die Geschwindigkeit $v_0 \beta$ aufweisen. Daß eine Geschwindigkeitsverteilung existiert, deren Schwerpunkt bei $v_0 \beta$ ist, erscheint mir auch aus diesen Versuchen hervorzugehen, und ist von vornherein zu erwarten.

§ 9. Die beiden Theorien der Ionisation in der Flamme.

Eine Prüfung für die Stichhaltigkeit der Erklärung des Quadratwurzelgesetzes der negativen Ionen auf dem in § 6 p. 536 angegebenen Wege der „Nähewirkungstheorie", dessen logische Möglichkeit für die Messung der salz*freien* Flamme sicherlich besteht, für die der salzhaltigen aber bestritten wurde, hat die zur Erklärung aufgestellte Hypothese nicht bestätigen können. Denn als Folgerung dieser Theorie müßte das Produkt aus der nach Moreau hier von Wilckens gemessenen Wanderungsgeschwindigkeiten in die Ionenkonzentration konstant sein.[3]) Wenn aber die Konzentration um das Zehnfache anwächst, so wächst dieses Produkt um das Sechs- bis Siebenfache.[3]) Von einer Konstanz ist nicht die Rede, und man

1) E. Gold, Proc. Roy. Soc. A. 79. 1907.

2) Zitat bei P. Lenard, Heidelb. Akad. A 17. 1914. (Dissertation, noch nicht erschienen).

3) P. Lenard, Heidelb. Akad. A 14. 1914.

muß, falls man das herangezogene Erklärungssystem halten will, wieder neue, in der Theorie nicht enthaltene Hypothesen einführen. Es scheint mir deshalb viel wahrscheinlicher, anzunehmen, daß man aus der Gleichheit der Ergebnisse der Beobachtung der Wanderungsgeschwindigkeiten, die durch den Halleffekt *in* der Salzflamme stattfanden, mit denen Moreaus, die außerhalb derselben in der Flamme mit Elektronenzufuhr aus der benachbarter Metallflamme stattfanden, schließen muß, daß auch *in der metallfreien Flamme* $v_0 \beta$ gemessen wurde.

Auch in bezug auf die fundamentalen Gesetze der Flammenleitung, das Arrheniussche Quadratwurzelgesetz und das Ohmsche bei sehr kleinen E.M.K.. sind die Unterschiede, die beide Theorien ergeben, sehr wesentlich.

Die Stromstärke

$$i = X e n \beta (u_0 + v_0)$$

ergibt nach der lichtelektrischen Theorie direkt das Arrheniussche Quadratwurzelgesetz; denn da

$$\beta = \frac{\text{const.}}{\sqrt{n}},$$

so folgt

$$i = \text{const.} \sqrt{n},$$

also die Stromstärke der Quadratwurzel aus der Konzentration der zerstäubten Salzlösung proportional.

Nach der „Nähewirkungstheorie" ergibt sich dieses Arrheniussche Quadratwurzelgesetz für reine Volumenionisation nicht, sondern es würde $i = \text{const}\, n$ werden. Erst bei Annahme reiner Oberflächenionisation von der Stärke $k n q'$, wo k und q' Konstanten sind, wird

$$i_{[\text{Nähew.}]} = X e (u_0 + v_0) \sqrt{\frac{k q'}{\alpha d}} n,$$

wenn d der Abstand der Elektroden ist.[1])

Hieraus folgt aber, daß das Ohmsche Gesetz in Hinsicht der Abstandsänderungen nicht gelten dürfte, wenn gleichzeitig das Quadratwurzelgesetz erfüllt ist. Denn bei konstanter Feldstärke ist der Strom nach dieser Beziehung nicht unabhängig von d, sondern umgekehrt wie $\sqrt{d}$. Messungen

1) P. Lenard, Heidelb. Ak. 34. Abh. p. 14. 1911.

des Spannungsabfalles im linearen Teile der Flamme scheinen mir hiermit nicht im Einklang zu sein. Besonders angestellten Messungen, die begonnen sind, bietet sich hier eine Entscheidung.

Für die quantitative Vergleichung der theoretischen Werte mit den nach der Menge des zerstäubten Salzes und des beobachteten Stromes sich ergebenden, habe ich keine Zahlen finden können, die mehr als qualitativ-quantitativen Vergleich ermöglichen. Notwendig ist Angabe der in der Flamme herrschenden absoluten Konzentration der Metallatome, des Gefälles im linearen Teil des Stromes und genau ausgemessener Dimensionen der Elektroden. Bei den ersten Messungen von Arrhenius wurden bei Zerstäubung einer Normallösung $3 \cdot 10^{-8}$ g Mol/Liter in der Sekunde in die Flamme gebracht. Dies ergibt eine Konzentration $n = 2 \cdot 10^{13}$, wenn $1{,}6 \cdot 10^{-24}$ das Gewicht eines H-Atomes ist. Bei Zerstäubung von 1 n . NaOH betrug der Strom $12{,}4 \cdot 10^{-8}$ Amp. Leider ist das lineare Gefälle nicht bekannt, da zweifellos bei den anliegenden 0,146 Volt pro 0,56 cm, und 2,4 cm² Elektrodenquerschnitt, noch ein Kathodenfall vorhanden war. Der spezifische Widerstand würde sich bei Annahme des Ohmschen Gesetzes hier zu $5 \cdot 10^{6}$ Ohm ergeben, während er bei Einsetzung wirklich linearen Abfalles für die reine Flamme nur $2 \cdot 10^{6}$ Ohm nach Wilson[1]) und Gold[2]) hat. Gegenüber der reinen Flamme wurde der Strom bei Arrhenius um das Dreizehnfache bei Zerstäubung 1 n . NaOH gesteigert. Daraus läßt sich als Anhaltspunkt für das lineare Gefälle schließen, daß dieses

$$\frac{V}{d \cdot 2{,}5 \cdot 13} = \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

betragen hat. Dies ergibt für $n\beta$ mit $e = 1{,}55 \cdot 10^{-19}$ Coulomb

$$\frac{i\, d\, 2{,}5 \cdot 13}{\sigma\, e\, v_0\, V} = 2{,}2 \cdot 10^{9} = n\beta,$$

falls man für v_0 Elektronengeschwindigkeit annehmen dürfte, also vorausgesetzt, daß keine Wanderung in angelagertem Zustande stattfindet, was sicher nicht zulässig ist. Schließt man nämlich aus den gemessenen $v_0\beta$ auf β, so könnte bei einer beobachteten Geschwindigkeit von 800 $\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$, β nied-

1) H. A. Wilson, Phil. Mag. 10. 1905.
2) E. Gold, Proc. Roy. Soc. A. 79. 1907.

rigstens $^1/_{50}$ sein; es müßte also die mittlere Geschwindigkeit bei dauernder Ladung wesentlich kleiner angenommen werden als Elektronengeschwindigkeit, wenn $n = 2.10^{13}$ ist.

Unter gleicher Voraussetzung freier Elektronen würde sich aus meiner Formel (9) für $n\beta$ ein sehr nahe gleicher Wert ergeben; denn nach der Langevinschen Theorie ist

$$a = b\,4\pi\,e\,(K_1 + K_2).$$

b ist nach Schätzungen von Moreau auf experimenteller Basis 1/400. Dies ergibt bei Einsetzen in (9) für eine Flammengeschwindigkeit $v = 80$ cm/sec und $h = 2{,}5$ cm annähernd

$$n\beta = 10^9 \sqrt{q\varphi}.$$

§ 10. Potentialabfall und Stromstärke nach der lichtelektrischen Theorie der Ionisation der Flammengase.

Substituiert man in der Poissonschen Gleichung (1) p. 528 n_1 und n_2 aus Gleichung (6) und (7) für eine Oberfläche von σ cm^2, nämlich:

$$(10)\quad n_2 = \frac{i}{K_2\,e\,X\,\sigma};\quad n_1 = \frac{q\,n\,\varphi}{\alpha}\frac{\nu}{h}\frac{K_2\,e\,X\,\sigma}{i} + \frac{q'\,n'\,K_2^2\,e\,X_m\,X\,\sigma}{d_m^2\,\alpha\,i},$$

so wird nach (1):

$$(11)\quad \frac{dX}{dx} = 4\pi\left\{\frac{q\,n\,\varphi}{\alpha}\frac{\nu}{h}\frac{K_2\,e^2\,X\,\sigma}{i} + \frac{q'\,n'\,K_2^2\,e^2\,\sigma\,X\,X_m}{d_m^2\,\alpha\,i} - \frac{i}{K_2\,\sigma\,X}\right\}$$

oder

$$(12)\quad \frac{dX^2}{dx} = 8\pi\left\{\left(\frac{q\,n\,\varphi}{\alpha}\frac{\nu}{h}\frac{K_2\,e^2\,\sigma}{i} + \frac{q'\,n'\,K_2^2\,e^2\,X_m\,\sigma}{d_m^2\,\alpha\,i}\right)X^2 - \frac{i}{K_2\,\sigma}\right\}.$$

Die hier eingeführten Koeffizienten sind unabhängig voneinander, außer daß α mit K und e in angebbarer Beziehung steht. Die Rekombinationszahl α ist nach Langevin, wenn man annimmt, daß die n Metallatome, die zeitweilig geladen sind, sich verhalten wie $n\beta = n_1$ dauernd geladene:

$$(12a)\quad a = b\,e\,4\pi\,(K_1 + K_2),$$

wo b der Bruchteil der wirklich stattfindenden zu den maximal möglichen Rekombinationen ist. Während bei Luft von gewöhnlicher Temperatur b etwa 25 Proz. beträgt, ist in Flammen-

gasen nach orientierenden Schätzungen Moreaus (vgl. § 5) δ etwa 1/400 bis 1/500 zu setzen.

Deshalb ist annähernd

$$\alpha = \frac{\pi}{100} e K_2 ,$$

dann ist:

$$(13) \quad \int \frac{d X^2}{\left(q n \varphi \frac{\nu}{h} d_m^2 + q' n' K_2 X_m\right) X^2 - \frac{\pi i^2 d_m^2}{K_2 \sigma^2 e \cdot 100}} = \frac{800 e \sigma}{d_m^2 i} x + C$$

oder

$$(14) \quad \begin{cases} X^2 = \dfrac{\pi}{100} \dfrac{i^2 d_m^2}{K_2 \sigma^2 e \left(q n \varphi \dfrac{\nu}{h} d_m^2 + q' n' K_2 X_m\right)} \\ \qquad + C e^{\frac{800 e \sigma}{d_m^2 i} \left\{ q n \varphi \frac{\nu}{h} d_m^2 + q' n' K_2 X_m \right\} x} . \end{cases}$$

Andererseits ergibt Gleichung (10) für $X = X_m$:

$$(10a) \quad n_1 = n_2 = \frac{i}{e K_2 X_m \sigma} = \frac{q n \varphi}{\alpha} \frac{\nu}{h} \frac{K_2 e X_m \sigma}{i} + \frac{q' n' K_2^2 e X_m^2 \sigma}{d_m^2 \alpha i} ,$$

so daß sich (12) schreiben läßt:

$$\frac{d X^2}{d x} = \frac{8 \pi i}{K_2 \sigma} \left(\frac{X^2 - X_m^2}{X_m^2} \right) ,$$

oder

$$(14') \quad X^2 = X_m^2 + C e^{\frac{8 \pi i}{K_2 \sigma X_m^2} x} .$$

Zur Bestimmung der Konstanten C kann man folgendermaßen verfahren.

Gleichung (5) gibt bei Integration über die Kathodenfallstrecke, wenn l den Elektrodenabstand bezeichnet:

$$(15) \quad \left| \frac{d X^2}{d x} \right|_{d_m}^{l} = 8 \pi e \frac{K_1 + K_2}{K_1 K_2} \int_{d_m}^{l} \left(\frac{\nu}{h} q n \varphi + \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m^2} - \alpha n_1 n_2 \right) d x ,$$

oder auch bei Differentiation von (14'):

$$= C \frac{8 \pi i}{K_2 \sigma X_m^2} e^{\frac{8 \pi i (l - d)}{K_2 \sigma X_m^2}} .$$

Das Integral stellt aber den Überschuß der Elektrizitätsmenge dar, die in der Schicht an der Kathode durch Ionisation erzeugt wird über die durch Rekombination verloren gehende, bevor Gleichgewicht[1]) eintritt. In dem Raume von der Länge $(l - d_m)$, wo l der Elektrodenabstand ist, kann die Rekombination bei der Größe des Gefälles klein gegen die Ionenzufuhr angenommen werden, und ebenso ist die Zahl der durch Diffusion abwandernden negativen Elektrizitätsträger, deren Verlust im linearen Gebiete durch den Oberflächenstrom z. T. kompensiert wurde, gering.

In den Raum von der Länge $l - d_m$ treten durch die Gaszufuhr

$$q\,n\,\varphi\,\frac{\nu}{h}(l - d_m),$$

positive und ebenso viele negative Ionen. Von der Kathode kommen

$$-\frac{q'\,n'\,K_2\,X_m}{d_m},$$

negative Ionen in der gleichen Zeit. Denn es war angenommen, daß in den Raum von der Länge d_m fast alle an der Oberfläche erzeugten Ionen eintreten, so daß die Gesamtzahl, die auf den Raum von der Länge d_m von der Oberfläche herkommt, gleich der an ihr in der Sekunde erzeugten Ionenmenge ist.

Die Konzentration der negativen Ionen in dem Polarisationsgebiet der Kathode ist demnach:

$$n_2 = \left[q\,n\,\varphi\,\frac{\nu}{h}(l - d_m) + \frac{q'\,n'\,K_2\,X_m}{d_m}\right]\frac{1}{K_2(X_l - X_m)}$$

und die der positiven:

$$n_1 = \left[q\,n\,\varphi\,\frac{\nu}{h}(l - d_m) + \frac{i\,K_1}{\varepsilon\,\sigma\,K_2}\right]\frac{1}{K_1(X_l - X_m)},$$

also wird, da

$$n_1 - n_2 = n\,p$$

$$(16) \qquad n\,p = \frac{i}{\sigma\,\varepsilon\,K_2(X_l - X_m)} - \frac{q'\,n'\,X_m}{d_m(X_l - X_m)}.$$

1) Ähnlicher Weg für eine Konstantenbestimmung bei J. J. Thomson, Cond. of El. thr. Gases. II. p. 96.

Das Integral wird:

$$(16a)\quad \begin{cases} \int_{d_m}^{l} \left(\frac{\nu}{h} q n \varphi + \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m^2} - \alpha n_1 n_2\right) dx \\ = [n_1 K_1 - n_2 K_2]\,[X_l - X_m] = \frac{i K_1}{e \sigma K_2} - \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m}, \end{cases}$$

Oder mit Einsetzen in (15), da K_1 klein gegen K_2 ist,

$$(17)\quad C = \left(X_m^2 - \frac{q' n' K_2^2 e \sigma}{i K_1 d_m} X_m^3\right) e^{\frac{-8\pi i (l-d)}{K_2 X_m^2 \sigma}}.$$

Einsetzen in (14′) ergibt schließlich für das Gefälle an irgend einer Stelle x zwischen den Elektroden:

$$(18)\quad X^2 = X_m^2 + \left(X_m^2 - \frac{q' n' K_2^2 e \sigma}{i K_1 d_m} X_m^3\right) e^{\frac{8\pi i (x+d-l)}{K_2 X_m^2 \sigma}}.$$

Nach Gleichung (8) hängt hierbei die Oberflächenerzeugung der Ionen vom Gefälle an der Kathode ab, da

$$(19)\quad \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m} = K_1 n p X_k$$

ist.

Nun ist der Kathodenfall so groß gegen das Gefälle in der Mitte, daß X_m^2 gegen X_k^2 vernachlässigt werden kann. Also ist annähernd für $x = l$:

$$(20)\quad X_{k_{x=l}} = X_m \left(1 - \frac{q' n' K_2^2 e \sigma X_m}{i K_1 d_m}\right)^{1/3} e^{\frac{4\pi i d_m}{K_2 X_m^2 \sigma}}.$$

Die Integration über den ganzen Kathodenfall ergibt bei Vernachlässigung von X_m^2 gegen X^2, wenn V_l die angelegte Klemmenspannung, V_m der lineare Spannungsabfall, V_k die im Kathodenfall vernichtete Spannung ist:

$$(21)\quad V_l = \int_0^l X dx; \quad V_m = X_m d_m; \quad V_k = V_l - V_m,$$

und es wird bei Integration von (18), da X_m^2 klein gegen X_k^2 ist, für $x = l$:

$$V_{k_{x=l}} = \frac{X_m^3 K_2 \sigma}{4\pi i} \left(1 - \frac{q' n' K_2^2 \sigma e X_m}{i K_1 d_m}\right)^{1/2} e^{\frac{4\pi i d_m}{K_2 X_m^2 \sigma}}. \tag{22}$$

Da die Klemmenspannung von vornherein gegeben ist, so ergibt sich aus (20) und (22) durch Elimination von

$$\left(1 - \frac{q' n' K_2^2 e \sigma X_m}{i K_1 d_m}\right) e^{\frac{4\pi i d_m}{X_m^2 K_2 \sigma}}$$

die Größe des Kathodenfalles aus Stromstärke, linearem Gefälle, negativer Wanderung und Klemmenspannung zu:

$$\underline{X_{k_{x=l}} = \frac{4\pi i V_k}{X_m^2 K_2 \sigma}} \tag{23}$$

Ebenso ergibt sich aus (22):

$$\left(\frac{4\pi V_k i}{X_m^2 K_2 \sigma}\right)^2 e^{-\frac{8\pi i d_m}{K_2 X_m^2 \sigma}} = 1 - \frac{q' n' K_2^2 e \sigma X_m}{i K_1 d_m},$$

oder, da die linke Seite sehr klein gegen 1 ist:

$$\underline{q' n' = \frac{i K_1 d_m}{K_2^2 e \sigma X_m}}. \tag{24}$$

Die Vergleichung der Koeffizienten der Exponentialglieder der Gleichungen (14) und (14') ergibt:

$$\underline{q n \varphi = \frac{1}{d_m^2} \frac{h}{\nu} \left(\frac{\pi i^2 d_m^2}{100 K_2 \sigma^2 X_m^2 e} - q' n' K_2 X_m\right)}. \tag{25}$$

Diese Koeffizientenbestimmung aus Wanderungsgeschwindigkeit, linearem Gefälle und Strom, ist unabhängig von der speziellen Hypothese der Oberflächenionisationserzeugung in der Gleichung (19). Macht man von dieser Gleichung Gebrauch, so ergibt sich:

$$\underline{n p = \frac{q' n' K_2 X_m}{d_m K_1 X_k}}. \tag{26}$$

Hierdurch sind dann aus der Messung der Stromstärke, und dem mit Sonden allein gut meßbaren linearen Teil des

Gefälles und der Wanderungsgeschwindigkeit der Elektrizitätsträger die wesentlichen Konstanten bestimmt, und die Änderung der willkürlich veränderlichen Flammenparameter läßt eine quantitative Prüfung der Theorie der Flammenleitung zu.

Der Ausdruck für den gesamten Spannungsabfall

$$V = lX = X_m d_m + X_k(l - d_m)$$

hat, wie leicht aus (21) und (22) ersichtlich, für starke Ströme (große X_m) die Form der H. A. Wilson-J. J. Thomsonschen Gleichung, da für sehr starke Ströme der Exponentialexponent sehr klein wird. Allgemeiner ist

$$V = Ai + Bi^2 e^{\frac{c}{i}}.$$

Die Ableitungen sind hier nur auf den Fall des Kathodenfalles ausgedehnt. Ob bei gleichtemperierten Elektroden in der reinen Flamme ein Anodenfall existiert, ist nicht sicher. An Stellen freier Elektrizität übertreiben Sondenmessungen leicht; namentlich in der Nähe der Elektroden. Die Stromstärke im Stromkreis darf nicht durch Spannungen erzeugt sein, die wesentlich exponentielle Vermehrung der Ionen im Flammenkörper verursachen, da sonst Formel (19) nicht mehr gilt.

Die vorliegenden experimentellen Messungen sind nicht ausreichend zur Prüfung der Theorie, da Grundbedingung für dieselbe ist, daß die Elektroden die Flamme nicht abkühlen, und hierdurch an den kritischen Stellen die Voraussetzung zunichte machen, daß $q n \varphi \nu / h$, die Volumenionisation, unabhängig von x ist. Die Experimente müssen deshalb so angestellt werden, daß die Elektroden durch eine Hilfsbatterie genau auf die Flammentemperatur gebracht werden. Die Sonden können, um eine sichere Messung des d_m, der Länge des linearen Potentialfalles, zu gewinnen, so gewählt werden, daß sie das Gefälle dort übertreiben, wo der Potentialfall von der Linearität abweicht; es muß aber vermieden werden, daß durch die Sonden selbst Ionisation stattfindet, worauf gelegentlich diesbezüglicher Experimente eingegangen wird.

Immerhin kann die von H. A. Wilson[1]) ausgeführte Potential- und Strommessung in der reinen Flamme als ein Beispiel für die Anwendung der entwickelten Methode zur Bestimmung der physikalisch wesentlichen Konstanten herangezogen werden.

Die Elektroden hatten in diesen Experimenten 17,7 cm Abstand, und im Mittel 1,5 cm wirksamen Durchmesser. Es ist klar, daß in diesem Falle die Oberflächenionisation relativ wenig gegenüber der Volumenionisation in Betracht kommen konnte. Die angelegte Spannung betrug 550 Volt. Als Geschwindigkeit des Elektrons bei der Temperatur der Flamme nehme ich 43000 cm/sec pro Volt/cm[1]), als positives Ion das Wasserstoffatom, dessen theoretische Geschwindigkeit sich aus der Langevinschen Formel p. 539, unter Zugrundelegung der Flammenkonstanten zu 380 cm/sec pro Volt/cm, berechnet. Die Stromstärke betrug $250 \cdot 8{,}8 \cdot 10^{-9}$ Amp. Die hier nur ungefähr bestimmbare Länge d_m des linearen Gefälles betrug 8 cm. Daraus wird nach Gleichung (23) der Kathodenfall dicht an der Kathode:

$$X_k = 2480 \text{ Volt/cm}.$$

Aus (24)

$$q' n' = 10^4 \text{ Elektronen/cm}^3.$$

Aus (25)

$$q n \varphi = 12{,}9 \cdot 10^8 \frac{\text{Ionen, resp. Elektronen-Ladungen}}{\text{cm}^3}$$

und schließlich aus (26)

$$n p = 456 \text{ positive Ladungen im Überschuß über die negativen im Polarisationsgebiet an der Kathode.}$$

In Anbetracht der Größe des in Fig. 1 bei nur 2 Volt Klemmenspannung erhaltenen experimentellen Kathodengefälles, das natürlich mit Sonden an der Kathode gar nicht genau gemessen werden kann, wird für 550 Volt Klemmenspannung der so berechnete Kathodenfall keineswegs unerwartet erscheinen, und auch die übrigen Konstanten sind durchaus in Übereinstimmung mit dem, was nach anderen Überlegungen

1) H. A. Wilson, Phil. Mag. 10. 1905; The Electr. Prop. of Flames Univ. of London Press p. 61. 1912.

von ihrer Größe zu erwarten ist.[1]) Hier soll der Fall nur als methodisches Beispiel dienen. — Erst die Abänderung der willkürlichen Parameter wird bei Experimenten, die den Voraussetzungen besser angepaßt sind, als die soeben betrachteten, die Verwendbarkeit der entwickelten Theorie der Konstantenbestimmung zu erweisen haben.

Zusammenfassung.

Es wird ein bestimmter Ionisationsmechanismus in der Flamme angenommen, der, im Gegensatz zur „Nähewirkungshypothese" der Ionisation, als „Lichtelektrische Hypothese" bezeichnet werden kann. Aus der Formulierung der Gleichgewichtsbedingungen unter Berücksichtigung der Feldverteilung wird eine Gleichung für die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit in der Flamme erhalten, die einheitlich zeigt:

1. Die beobachtbare negative Wanderungsgeschwindigkeit ist der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht des Metallatoms in der Flamme umgekehrt proportional (Marx, Moreau).

2. Die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration (Marx, Moreau).

3. Die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit der freien positiven Metallatome, die ohne Kernbildung wandern, ist unabhängig vom Atomgewicht (Moreau).

4. Diese leichten Metallatome tragen im Mittel mehrfache Ladung.

5. Die Arrheniussche Beziehung und die von Smithells, Wilson und Dawson, unabhängig, und in völlig verschiedener Form erhaltene Beziehung der Stromstärke zum Atomgewicht des Metallatoms in der Flamme kann erst durch Berücksichtigung der bisher nicht in Ansatz gebrachten Feldverteilung verständlich werden, und zeigt, daß die Elektronenabgabe der Alkaliatome dem Atomgewicht proportional ist.

6. Die Wanderungsgeschwindigkeit in der Flamme ist nicht dem Druck, sondern dem Quadrat des Druckes umgekehrt proportional. Die Experimente Da Andrades sind mit diesem Ergebnis im Einklang.

1) Handb. d. Radiol. Bd. IV. Abt. „Flammenleitung".

7. Die Theorie der Flammenleitung wird auf Grund obiger Hypothese unter Berücksichtigung der Feldverteilung entwickelt, und führt zu experimentell leicht quantitativ nachzuprüfenden, in der Abhandlung unterstrichenen Formeln für I. die Stärke der Volumenionisation, II. die der Oberflächenionisation, III. der Konzentration im Polarisationsgebiet, und IV. des Kathodengefälles, unter der Voraussetzung, daß Stromstärke, Wanderung, Geschwindigkeit und lineares Gefälle experimentell anzugeben oder berechenbar sind. Ein methodisches Beispiel zeigt quantitativ die Anwendung auf die Beobachtung.

(Eingegangen 1. Mai 1916.)

8. *Plastizität fester Kristalle und erzwungene Homöotropie I. und II. Art;* *von O. Lehmann.*

Den Ausgangspunkt der Entdeckung flüssiger Kristalle bildeten Untersuchungen über die Plastizität fester Kristalle. Die Theorie der Kristallstruktur, welche man sich auf Grund sorgfältiger Untersuchungen über Form und optisches Verhalten der Kristalle gebildet hatte, verneinte die Möglichkeit *wahrer* Plastizität homogener Kristalle, d. h. einer *stetigen* Änderung des Raumgitters (ohne Änderung der Eigenschaften), welche (ähnlich wie das Fließen von Flüssigkeiten) bei konstanter Kraftwirkung mit der Zeit stetig fortschreitet.

Nach jener Theorie sollte nämlich das Wesen der Kristalle eben darin bestehen, daß die Moleküle zu einem durchaus *regelmäßigen* Raumgitter vereinigt sind, und nicht allein die Beschaffenheit der Moleküle, sondern wesentlich auch die *Gesetzmäßigkeit* des Raumgitters sollte die Eigenschaften des Kristalls bedingen. Umlagerung der Moleküle zu einem anderen Raumgitter ohne Änderung ihrer Beschaffenheit, als welche man sich die polymorphe Umwandlung dachte, oder regellose Aggregation, wie man sie bei den amorphen Zuständen annahm, hielt man für den Grund der Verschiedenheit der Eigenschaften dieser Modifikationen. Ähnliche Eigenschaftsänderungen müßte demgemäß plastische Deformation eines Kristalls oder einer kristallinischen Masse (eines Kristallaggregats) hervorbringen, wenn sie möglich wäre, d. h. der Stoff müßte sich während des Fließens beständig ändern. Fälle dieser Art waren aber nie beobachtet worden. Vorgänge, die man im Grunde durch Plastizität der Kristalle hätte deuten können, wie das Fließen des Gletschereises, die Faltung geologischer Schichten und das mechanische Verhalten der Metalle, mußten also in anderer Weise gedeutet werden. In der Tat fand man dafür verschiedene Möglichkeiten; es konnten auch mehrere Ursachen gleichzeitig vorhanden sein.

a) Heterogenität.

Forbes[1]) war der Ansicht, das Gletschereis sei überhaupt nicht als *homogene* Eismasse aufzufassen, sondern als breiartige Mischung von Eistrümmern und Wasser, die unter genügendem Druck fließe wie jeder andere Brei, natürlich um so leichter, je größer der Gehalt an Wasser. Quincke[2]) stellte sich in ähnlicher Art nicht nur die Plastizität fester, sondern auch diejenige flüssiger Kristalle vor. Kristalle sind nach ihm schaumartige, d. h. heterogene Körper. Das fließendkristallinische Cholesterylbenzoat wurde anfänglich von Reinitzer[3]) und mir[4]) sowie auch noch viel später von anderen[5]) als heterogene Masse, ähnlich kolloidalen Lösungen, aufgefaßt, deren optisches Verhalten sich durch Fluidalstruktur erklären lasse, d. h. durch die bei zähen, sichtbare stäbchen- oder blättchenförmige Kriställchen enthaltenden Flüssigkeiten zu beobachtende Erscheinung[6]), daß sich die Kriställchen parallel den Stromlinien anordnen.[7])

---

1) J. D. Forbes, Phil. Trans. Lond. 1846, p. 143.

2) G. Quincke, Verh. d. D. Physik. Ges. **10.** p. 617. 1908.

3) F. Reinitzer, Wiener Sitzungsber. **97.** p. 167. 1888.

4) O. Lehmann, Molekularphysik **2.** p. 589. 1889.

5) G. Quincke, Wied. Ann. **53.** p. 632. 1894 (vgl. **56.** p. 771); G. Tammann, Ann. d. Phys. **4.** p. 524. 1901 (vgl. **5.** p. 236) und **8.** p. 106. 1902 (vgl. **8.** p. 908); ferner Zeitschr. f. Elektroch. 1905, p. 955; W. Nernst, Diskussion Zeitschr. f. Elektroch. **12.** p. 431. 1906 (vgl. Physik. Zeitschr. **8.** p. 45. 1906); Theoret. Chem. **5.** Aufl. 1907, p. 633; **6.** Aufl. 1909, p. 637 (vgl. Viertelsjahrsber. d. Wiener Ver. z. Förd. d. physik. u. chem. Unterr. **12.** p. 250. 1907); E. Bose, Physik. Zeitschr. **8.** p. 347. 1907 u. **9.** p. 169. 1908; H. Diesselhorst u. H. Freundlich, Physik. Zeitschr. **16.** p. 419. 1915 (vgl. auch H. Sandqvist, Arkiv f. Kemi, min. och geol. **6.** Nr. 9. 1916).

6) H. Vogelsang, Philosophie der Geologie 1867, p. 138, nannte sie „Fluidaltextur"; F. Zirkel, Die mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine, p. 282. 1873, „Fluktuationstextur". Die obige Bezeichnung findet sich zuerst bei H. Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien, p. 123, 125. 1873. Über künstliche Erzeugung von Schieferstruktur bei Mischungen von Gips und Eisenglanz berichtet Sorby 1885. D. Brewster (Phil. Trans. 1815, p. 31) erhielt Schichten, die sich wie optisch einachsige Kristallplatten verhielten, durch Pressung einer Mischung von Kolophonium und Wachs.

7) Über Plastizität von Aggregaten s. a. O. Mohr, Zivilingenieur **28.** p. 112. 1882; Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **44.** p. 1524, 1572. 1900; Abh. a. d. G. d. techn. Mechanik. p. 192. Berlin 1914.

b) Transkristallisation.

Schlagintweit[1]) suchte die Gletscherbewegung, die sich auch bei wasserfreiem Eis zeigt, durch Bildung feiner Splitter und Wiederverschweißung derselben zu erklären. Tresca[2]) bewies zuerst durch Experimente in großem Maßstab, daß reines Eis sowie feste Metalle unter genügend starkem Druck fließen können wie zähe Flüssigkeiten. Daubrée[3]) machte ähnliche Versuche über die Plastizität von Gesteinen unter hohem Druck, welche geologische Phänomen zu erklären geeignet sind.[4]) Spring[5]) erhielt aus losen Pulvern, z. B. aus Pulver des spröden Wismuthmetalls, zusammenhängende Drähte, indem er dieselben unter hohem Druck durch eine enge Öffnung hindurchpreßte. Die Teilchen, die anscheinend bei diesem Vorgang noch weiter zertrümmert wurden, bis gegenseitiges Anschmiegen ohne leere Zwischenräume erzielt war, verschweißten vollkommen miteinander.[6]) Der Annahme, in gleicher Weise könnte auch die Gletscherbewegung erklärt werden, stand freilich entgegen, daß sich das Gletschereis aus größeren Körnern zusammensetzt, die sich optisch wie einheitliche Kristalle verhalten. Hagenbach[7]) brachte Aufklärung, indem er darin eine Folge der von ihm entdeckten Erscheinung sah, daß das Verschweißen verschieden orientierter Eiskristalle weniger haltbar stattfindet als das gleich orientierter, so daß erstere beim Strömen der Masse immerfort wieder auseinanderbrechen, während die anderen sich allmählich durch Festhalten neu angegliederter Teile mehr und mehr vergrößern. Er nannte diesen Vorgang *Transkristallisation*.

---

1) H. Schlagintweit, Pogg. Ann. **80.** p. 177. 1850.

2) H. Tresca, Compt. rend. **59.** p. 754. 1864; **64.** p. 398. 1869 u. später; Sur l'écoulement des solides, 1872.

3) A. Daubrée, Experimentalgeologie 1867; A. Heim, Mechanismus der Gebirgsbildung, 1878.

4) Vgl. W. Prinz, Bull. soc. Belge de Géol. **19.** p. 449. 1905; E. Weinschenk, Zentralbl. f. Mineral. p. 161. 1902.

5) W. Spring, Bull. Acad. Belge (2) **14.** p. 746, 178; **49.** p. 27. 1880 u. später.

6) Nach seiner Ansicht deshalb, weil unter hohem Drucke einzelne Moleküle die Geschwindigkeit von Flüssigkeitsmolekülen annehmen.

7) E. Hagenbach, Verh. d. Naturforsch. Ges. Basel **8.** p. 821. 1879.

c) Rekristallisation.

Bei der Deformation kristallinischer Metalle nahm man eine Transkristallisation im Sinne Hagenbachs nicht an; denn die kristallinische Struktur schien hier durch das Fließen völlig gestört zu werden. In der Tat müssen die einzelnen Partikelchen, wenn Transkristallisation nicht eintritt, durch die fortgesetzte Zertrümmerung immer kleiner und kleiner werden, so daß zu erwarten ist, schließlich entstehe ein Aggregat völlig regellos orientierter Moleküle. Bearbeitete Metalle galten deshalb als *amorph*, indem man annahm[1]), amorphe Körper, wie Gläser und Harze, seien lediglich regellose Aggregate gleichartiger Moleküle, was freilich unrichtig ist, insofern diese nach meiner Theorie der molekularen (physikalischen) Isomerie stets Gemische verschiedener Molekülarten sein müssen.[2]) Amorphe Modifikationen haben deshalb auch keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern erweichen (unter Änderung des Mengenverhältnisses der Molekülarten) allmählich, während sich der Schmelzpunkt von Metallen oder von Eis durch Deformation nicht ändert.

Voigt[3]) fand, daß zur Erklärung des tatsächlichen Verhältnisses von elastischer Längsdilatation und Querkontraktion die einfache Annahme von Zentralkräften zwischen den Atomen, wie sie Poisson für amorphe Körper gemacht hat[4]), nicht zureicht, daß vielmehr, ebenso wie es zur Erklärung der Raumgitterstruktur von Kristallen nötig ist, *polare* Kräfte (Kräftepaare) angenommen werden müssen. Er ist deshalb der Ansicht, die amorphen Körper seien kryptokristallinisch oder *quasiisotrop*, d. h. Aggregate winziger Kriställchen, die selbst unter dem Mikroskop nicht mehr erkennbar sind. Nach obigem trifft dies für Gläser und Harze nicht zu; denn sonst müßten sie einen scharfen Schmelzpunkt haben. Immerhin könnte man sich nach der Verschweißungstheorie Metalle als solche quasiisotrope regellose Aggregate vorstellen.

1) Vgl. z. B. S. Kalischer, Verh. d. D. Physik. Ges. **1.** p. 33. 1882; Chem. Ber. **14.** p. 2747. 1881; J. A. Ewing u. W. Rosenhain, Proc. Roy. Soc. **65.** p. 102. 1899; **67.** p. 112. 1900; G. T. Beilby, Rep. Brit. Assoc. Glasgow 1902, p. 604; Proc. Roy. Soc. **72.** p. 226. 1903; **79 A.** p. 463. 1907.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. **1.** p. 435. 1877; Molekularphysik **1.** p. 703. 1888; **2.** p. 444. 1889; Flüssige Kristalle, p. 210. 1904.

3) W. Voigt, Gött. Nachr. **84.** p. 4, 47. 1887; Lehrb. d. Kristallphysik, p. 596. Leipzig 1910.

4) S. D. Poisson, Mém. Acad. de Paris **8.** p. 357. 1828.

Stauchversuche haben aber nach v. Moellendorff[1]) ergeben, daß die deformierten Metalle keineswegs isotrop, also wirklich amorph sind.

W. v. Moellendorff und J. Czochralski[2]) äußern sich: „Einen Beweis für die Einflüsse der vektoriellen Natur der schon gereckten Metalle bot unser Stauchversuch am Kupferoktaeder: Nachdem wir ihn um 68 Proz. der Ursprungshöhe gestaucht hatten, wurde er in seinem Grundriß quadratisch zugeschnitten, derart, daß zwei Seitenwände der einen Nebensymmetrieebene und damit der einen schwach geneigten Hauptsymmetrieebene parallel liefen; wir erwarteten nunmehr ein nach allen Seiten gleichmäßiges Fließen, stellten jedoch senkrecht zur genannten Hauptsymmetrieebene rund 50 Proz. mehr lineare Formänderung zu ihr fest; das wiederholte sich, nachdem wir den Versuchskörper nochmals mit quadratischem Grundriß zugeschnitten und nochmals gestaucht hatten, und zwar betrug der Unterschied danach rund 80 Proz."

An anderer Stelle[3]) sagt J. Czochralski: „In dem unverlierbaren Richtungssinn (Anisotropie) des Arbeitsgutes ist ... ein beweiskräftiges Argument gegen den Amorphismus kalt gereckter Metalle ausgesprochen."

Solange man an der *amorphen* Natur deformierter Metalle festhielt, schien es natürlich, das unter Umständen zu beobachtende *Kristallinischwerden solcher bei langandauernder Erschütterung oder Erhitzung* einfach so zu deuten, die Wirkung der polaren Kräfte erzeuge infolge der Verminderung der inneren Reibung wieder Parallelrichtung und damit Raumgitteranordnung der Moleküle.[4]) Waren nun aber die deformierten Metalle nur zusammengeschweißte Bruchstücke von Kristallen, so mußte man zur Erklärung der „*Rekristallisation*" die Annahme machen, größere Kristalle hätten die Fähigkeit, kleinere Kristalle derselben Art aufzuzehren.[5])

---

1) W. v. Moellendorff, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. 1914, p. 44.

2) W. v. Moellendorff u. J. Czochralski, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1913, p. 1013.

3) J. Czochralski, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. 8. p. 23. 1916.

4) Vgl. Literatur in O. Lehmann, Molekularphysik 1. p. 185. 1888; ferner F. Himstedt, Wied. Ann. 17. p. 703. 1882 und S. Kalischer und J. A. Ewing u. W. Rosenhain, l. c.

5) Bei *schwankender Temperatur* kann man in gesättigten Lösungen derartiges tatsächlich beobachten, da, wenn ein kleiner Kristall bei

Emden[1]) beobachtete, daß das Eis in einem Bunsenschen Eiskalorimeter sich im Laufe von zwei Tagen klärte und nach sieben Wochen aus haselnußgroßen Körnern bestand.[2])

Nach W. Campbell[3]) werden bei starker Beanspruchung, wie z. B. beim Walzen, die Kristalle, aus welchen gegossene Metalle bestehen, wie durch Ätzung nachgewiesen werden kann, zerbrochen, so daß ein feinkörniges Gefüge hervorgerufen wird. Erhitzen, das sog. „Tempern", führt zur Rückbildung größerer Kristalle.[4]) Wie weit diese fortschreitet, hängt von der Zeit, der Temperatur und der Dicke des Metallstückes ab.

W. Guertler[5]) gab der Erscheinung den Namen „*Einformen*". Er sagt: „Die neu entstandene Kristallart finden wir zunächst als ein Agglomerat vieler kleiner Kriställchen. In einem solchen Gemenge von Kristallen ist die kristallographische Orientation der einzelnen Individuen eine zufällige und verschiedene. Das Einwachsen vollzieht sich nun in der Weise, daß ein größerer Kristall die kleineren seiner Umgebung nach und nach umorientiert und die umorientierten Teile seinem eigenen Körper einverleibt. Dieses ist der Vorgang, den wir als „Einformen" bezeichnen wollen ... Durch starkes Aneinanderpressen und besonders durch Erhitzung läßt sich jedoch die Erscheinung äußerst beschleunigen, und in den sog. flüssigen Kristallen, deren Aufbau weniger stark ist, sehen wir diesen Vorgang sich sehr rasch vollziehen."[6])

---

steigender Temperatur sich aufgelöst hat, er beim Abkühlen nicht wieder entsteht, weil die noch vorhandenen Reste von großen Kristallen den Überschuß des Materials in der Lösung zu ihrer Vergrößerung gebrauchen. Bei *konstanter Temperatur* habe ich aber nichts derart sehen können und deshalb der Behauptung widersprochen, kleinere Kristalle seien leichter löslich oder schmelzbar als große (vgl. Physik. Zeitschr. 7. p. 392. 1906; Ann. d. Phys. 47. p. 836. 1915).

1) R. Emden, Arch. sc. phys. et nat. Genève (3) 20. p. 211. 1892 und 22. p. 366. 1894; Naturw. Rundsch. 7. p. 495. 1892.

2) Vielleicht handelte es sich um polymorphe Umwandlung. O. L.

3) W. Campbell, Metallurgie 1907, Heft 23 u. 24.

4) Vielleicht war aber durch das Walzen eine andere Modifikation entstanden. O. L.

5) W. Guertler, Metallographie, Berlin 1912. p. 161; ferner: Die Naturwissenschaften 2. p. 100. 1914.

6) Gemeint ist wohl die Erscheinung, die ich (Ann. d. Phys. 12. p. 321. 1903) als „*spontane Homöotropie*" bezeichnet habe, die darin besteht, daß Strukturstörungen, wie sie beim Zusammenfließen flüssiger

Nach Heyn[1]) wachsen in einem gezogenen Kupferdraht beim Erhitzen über 500° die Kristalle bis zu tausendfacher Größe der bei 500° erhaltenen an. Man kann geradezu die Größe des Korns gelegentlich als Maximalthermometer benutzen.[2]) So soll z. B. ein Kesselblech, das an einer Stelle grobkristallinisches Gefüge zeigt, dort sicher über 650° erhitzt worden sein.[3]) Photographien, welche erkennen lassen, wie durch Ätzung polierter Metallflächen die Rekristallisation nachgewiesen werden kann, geben O. Faust[4]), H. Gewecke[5]) und J. Czochralski[6]) sowie W. Deutsch.[7])

Einen besonders interessanten Fall angeblicher Rekristallisation teilte mir Hr. Otto Schaller, Direktor in Firma Julius Pintsch in Berlin, mit. Ein Faden von sehr fein zerteiltem (kolloidalem) Wolfram mit (sehr wenig) geeigneten Zusätzen wird durch eine feine Öffnung wie zur Herstellung der Wolframfäden für Glühlampen gepreßt und dann durch eine Heizspirale geleitet, die ihn bis in die Nähe des Schmelzpunktes erhitzt. Er verläßt dann diese Heizspirale als *einheitlicher* Kristall von großer Festigkeit und Elastizität, der als Faden von beliebiger Länge erhalten werden kann, wenn nur die Geschwindigkeit des Auspressens genau seiner Wachstumsgeschwindigkeit entspricht.[8])

Kristalle entstehen, die Tendenz haben, allmählich zu verschwinden, so daß die ganze Masse schließlich ein einziger flüssiger Kristall werden würde, wenn dieses Bestreben ungehindert zur Geltung käme.

1) E. Heyn, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 2. p. 1119. 1902.

2) A. Martens-Heyn, Materialienkunde II A. p. 213. 1912.

3) Indes wäre wohl auch polymorphe Umwandlung und Rückumwandlung als Ursache des grobkristallinischen Gefüges denkbar, ja sogar mit mehr Wahrscheinlichkeit. O. L. — Nach G. Tammann, Zeitschr. physik. Chem. 80. p. 687. 1912, liegt die Rekristallisationstemperatur des Goldes zwischen 750° und 800°.

4) O. Faust, Zeitschr. f. anorg. Chem. 78. p. 201. 1912.

5) H. Gewecke, Diss. Darmstadt (ohne Jahresangabe).

6) J. Czochralski, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. 8. p. 31. Figg. 22 bis 25. 1916.

7) W. Deutsch, l. c. p. 49.

8) Ich möchte auch in diesem Falle statt Rekristallisation polymorphe Umwandlung annehmen. Die Orientierung des Kristalls ist wohl durch die Fluidalstruktur des kolloidalen Fadens und regelmäßige Orientierung der beiden Modifikationen gegeneinander bedingt.

Die angeblich dem Einformen entsprechende spontane Homöotropie flüssiger Kristalle habe ich durch Auftreten einer Oberflächenspannung an der Grenzfläche verschieden orientierter Teile desselben Kristalls zu deuten gesucht.[1]) Dieselbe Erklärungsweise glaubt G. Tammann[2]) zur Erklärung der Rekristallisationserscheinungen verwenden zu können, obschon er deformierte Metalle nicht als amorphe Körper, sondern als Zwillingsaggregate (wie Marmor) betrachtet, und bei gewöhnlichen Zwillingsaggregaten Erhöhung der Temperatur die Zwillingslamellen keineswegs beseitigt. Er kommt so zu ungeheuren Werten der Oberflächenspannung im Widerspruch damit, daß an der Grenze zweier sich unmittelbar berührender, verschieden orientierter Kristalle (falls man mit Tammann von der Existenz einer Richtkraftoberflächenspannung[3]) absieht) jedes Molekül mit gleicher Kraft nach allen Seiten gezogen wird, so daß von einer Oberflächenspannung überhaupt keine Rede sein kann.

J. Czochralski[4]) konnte in der Tat *auch bei langandauerndem Erhitzen nicht deformierter Kristalle keine Spur einer Aufzehrung von kleinen durch große Kristalle entdecken.*

Ich selbst habe beispielsweise Saimiakkristalle auf dem Ambos zwischen Blechen zu sehr dünnen Lamellen ausgeschmiedet[5]) und diese unter dem Heizmikroskop näher untersucht. Dabei zeigte sich ebenfalls auch bei längerem starken Erwärmen keine Veränderung der Kristallbruchstücke, wenn nicht die Umwandlungstemperatur in die in der Hitze beständige (auch reguläre) Modifikation überschritten wurde.

Drückt man mit einer Nadelspitze auf eine hexagonale Tafel von Borneol unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nikols, so erscheint, wie ich beobachtete, ein heller Fleck, durchzogen von schwarzem Kreuz, der auch nach Beseitigung der Nadelspitze bleibt, somit auf bleibende Raumgitterstörung zurückzuführen ist. Derselbe ändert sich beim Erwärmen nicht, bis sich die ganze Masse in die reguläre Modifikation um-

1) O. Lehmann, Zeitschr. physik. Chem. 5. p. 430. 1890. Figg. 3 u. 4.
2) G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, p. 47. Leipzig 1914.
3) O. Lehmann, Verh. d. D. Physik. Ges. 16. p. 443. 1914 und Ann. d. Phys. 48. p. 764. Anm. 2. 1915.
4) J. Czochralski, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. 8. p. 8. 1916.
5) O. Lehmann, Zeitschr. physik. Chem. 4. p. 467. 1889.

wandelt, was allerdings schon bei ziemlich niedriger Temperatur geschieht. Wird die Nadelspitze auf einen würfelförmigen Steinsalzkristall aufgedrückt, dessen Seiten den Nikoldiagonalen parallel sind, so erscheint dauernd ein blasses helles diagonales Kreuz. Beim Erwärmen ändert es sich nicht, obschon hier die Temperatur beträchtlich gesteigert werden kann.[1])

Bei Ammoniumoleat, welches mittels eines Spatels auf einen Objektträger in sehr dünner Schicht aufgestrichen war und feine Streifung quer zur Strichrichtung zeigte, welche auf nicht ganz paralleler Anordnung der Moleküle beruhte, wurde die Breite der Streifen bei Erwärmung etwas größer. Das kann aber in chemischer Veränderung der Substanz seinen Grund haben und ist der Rekristallisation der deformierten Metalle nicht vergleichbar.

Der Umstand, daß Rekristallisation anscheinend nur bei solchen Stoffen auftritt, welche durch die Deformation eine Änderung ihrer Eigenschaften, z. B. der Dichte, der Elastizität und Festigkeit, des optischen Verhaltens, der elektrischen Leitfähigkeit usw. erfahren, daß diese Änderung durch die Rekristallisation rückgängig wird und der Eintritt der Rekristallisation, ähnlich wie monotrope Umwandlung, wesentlich von der Temperatur abhängt, scheint darauf hinzuweisen, daß solche Fälle nicht durch einfaches Verschweißen von Trümmern zu erklären sind, daß vielmehr eine *partielle Änderung von Molekülen*[2]) in Betracht kommt, wie im folgenden noch näher erörtert werden soll (p. 569, e).

d) Translation.

Reusch[3]) machte die interessante Beobachtung, daß es möglich ist, gewisse feste und harte Kristalle durch mechanischen Druck sehr erheblich zu deformieren, ohne daß dabei der Zusammenhang aufgehoben wird oder eine Raumgitteränderung eintritt, indem dabei einfach Abschiebung eines

1) Nach A. Ritzel, Zeitschr. f. Kristallogr. 58. p. 127. 1913, verschwindet die Doppelbrechung bei 200°, was vielleicht Folge der Umwandlung einer durch die Deformation entstandenen polymorphen Modifikation ist.

2) Vielleicht beruht auf solcher auch die Verfestigung von Blei durch starke Abkühlung in flüssiger Luft.

3) E. Reusch, Pogg. Ann. 132. p. 442. 1867.

Teiles vom anderen längs einer Fläche geringsten Widerstandes (Gleitfläche) stattfindet, so daß die Raumgitter beider Teile immer parallel bleiben und immer sofort wieder zu einem einheitlichen Raumgitter gewissermaßen „einschnappen". Durch solche Translation nach vielen sehr nahen parallelen Gleitflächen können weitgehende Krümmungen eines Kristalls ohne Änderung seines Raumgitters, also auch ohne Änderung seiner Eigenschaften erzielt werden, wie später auch von anderen, insbesondere von O. Mügge, nachgewiesen wurde.

Nach C. Mc Connel[1]) verhält sich ein Eiskristall so, als ob er aus einer unendlichen Zahl dünner Blätter (senkrecht zur Achse) aufgebaut wäre, deren Gleiten aneinander durch eine die Blätter verbindende zähe Substanz beträchtlich erschwert wird.[2])

Die Versuche von E. Reusch (l. c.) bezogen sich speziell auf die plastische Deformation von Steinsalz, welche er vollständig durch Translation längs der Dodekaederflächen erklären zu können glaubte.

Bei Kalkspat machte er weiter die überraschende Beobachtung, daß das Abschieben verbunden war mit Bildung einer oder mehrerer Lamellen von veränderter Orientierung, aber *anscheinend* gleichen Eigenschaften, also gleicher Raumgitterstruktur, die er deshalb „Zwillingslamellen" nannte.

Auch solche *„künstliche Zwillingsbildung"* wurde nach ihm von vielen anderen, insbesondere von Mügge, näher untersucht. Th. Liebisch[3]) faßte sie, im Gegensatz zu G. Tschermak[4]), der sie auf eine *Drehung der Moleküle* zurückführte, als *einfache Schiebung* auf. Nach G. Tammann soll überhaupt die Plastizität aller festen Kristalle in solcher Art ohne Störung des Raumgitters erfolgen, also unter Erhaltung der Eigenschaften, soweit nicht die Zwillingslamellen eine solche bedingen.

Nach Mügge[5]) verhalten sich bei Eis „die herausgedrängten Teile optisch ganz wie der Hauptteil, ... von optischen Anomalien durch Spannung und von Sprüngen ist nichts zu sehen,

1) C. Mc Connel, Proc. Roy. Soc. 48. p. 259. 1890.

2) Ebenso O. Mügge, N. Jahrb. f. Mineral. II. p. 241. 1895.

3) Th. Liebisch, Gött. Nachr. 1887. Nr. 15; Physik. Kristallogr. 1891. p. 19.

4) G. Tschermak, Mineral.-petrogr. Mitt. II. p. 519. 1880.

5) O. Mügge, Gött. Nachr. 1895. 23. März.

die Stäbe bleiben völlig klar". Nach Tammann[1]) ist auch keine Verfestigung zu bemerken, vielmehr nimmt die Ausflußgeschwindigkeit des Eises unter starkem Druck rascher zu als dieser (was wohl auf teilweise Verflüssigung zurückzuführen ist). Hier könnte es sich also tatsächlich lediglich um einfache Translation handeln.

Daß nun aber die Verhältnisse keineswegs immer so einfach liegen, geht schon aus den Untersuchungen über die Änderung wesentlicher Eigenschaften durch mechanische Deformation hervor, welche sich nicht durch das Auftreten von Zwillingslamellen, sondern nur durch Änderung der Moleküle selbst deuten lassen.

Wenn z. B. Reusch[2]) sich äußert: „Die außerordentliche Kompressibilität und Deformierbarkeit des Steinsalzes scheint einzig mit Verschiebungen längs der Granatoederflächen zusammenzuhängen", so vermißt man eine nähere Begründung, weshalb, wie bereits Brewster[3]) beobachtete, die plastische Deformation von Steinsalz mit dem Auftreten bleibender Doppelbrechung verbunden ist, und zwar nicht in gleichmäßiger Verteilung, sondern in *scharf begrenzten Streifen*, die von dem Belastungspunkt ausgehen und parallel zu den Gleitflächen verlaufen, wie auch Reusch (l. c.) selbst feststellte.[4])

Nach Biot[5]) und Fresnel[6]) sollte der Grund zu suchen sein in einer dauernden Verdrehung der im spannungslosen Zustand antagonistisch wirkenden und deshalb optisch sich gegenseitig neutralisierenden Teilchen, welche bewirkt, daß die Kompensation nicht mehr vollständig möglich ist. Auch Mallard[7]) äußerte dieselbe Ansicht.

Mit der Theorie der Translation ist diese Auffassung aber nicht verträglich; denn diese verlangt Erhaltung des Raumgitters und Abwesenheit innerer Spannungen.

---

1) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen 1903, p. 164.
2) E. Reusch, Pogg. Ann. 132. p. 444. 1867.
3) D. Brewster, Phil. Trans. 1815, p. 31.
4) Vgl. ferner W. Voigt, Wied. Ann. 53. p. 51. 1894 und A. Ritzel, Zeitschr. f. Kristallogr. 53. p. 127. 1913.
5) J. B. Biot, Traité de physique 4. p. 568. p. 1816.
6) A. J. Fresnel, Ann. de chim. et phys. (II) 20. p. 376. 1822.
7) E. Mallard, Ann. des Mines (VII) 10. p. 68. 1876.

R. Brauns[1]) konnte ähnliche bleibende Doppelbrechung durch rasche Abkühlung von stark erhitztem Steinsalz erhalten, was wohl auf eine Änderung der Moleküle hinweist. Durch Erwärmen wurde die Isotropie wiederhergestellt. Daß Änderung der Steinsalzmoleküle ohne Zerstörung des Kristalls möglich ist, zeigt die Blaufärbung unter Einfluß von Kathodenstrahlen und Natriumdämpfen.

F. Cornu[2]) fand, daß sowohl das natürliche wie das künstlich blaugefärbte Steinsalz durch Druck pleochroitisch wird.

Nach H. Siedentopf[3]) kann man durch Pressung auf ein Würfelflächenpaar bewirken, daß der Kristall intensiv rot aussieht, wenn Druckrichtung und Lichtschwingung einander parallel laufen; blau dagegen, wenn sie senkrecht zueinander stehen. Der Druck an sich hat dabei gar keinen Einfluß; denn der Dichroismus tritt nur auf, wenn bleibende Deformation längs Gleitflächen erfolgt. Die Blaufärbung rührt her von winzigen Natriumteilchen, die schon im ungepreßten Kristall dichroitisch sind. Diese wirken auch auf den Verlauf der Gleitung gewissermaßen wie ein Schmiermittel und werden wahrscheinlich durch die Gleitung deformiert.

Bei Chlorsilber wird nach v. Lasaulx[4]) durch den Druck neben starker Doppelbrechung auch blau-rosa dichroitische Färbung hervorgerufen, was sicher auf eine Änderung der Moleküle hinweist.

Die Änderung der *Festigkeit* von Steinsalz durch plastische Deformation, welche der Verfestigung von Metallen[5]) durch Zug und Druck ähnlich ist, wurde sehr sorgfältig von Voigt[6]) untersucht. Er berichtet: „Ein im natürlichen Zustand befindliches Stäbchen hat eine, wenn auch sehr kleine, Elastizitätsgrenze." „Jede Belastung bringt eine Elastizitätsgrenze gleich der ihr entsprechenden elastischen Biegung hervor, wenn nicht vorher schon eine größere vorhanden war."

---

1) R. Brauns, N. Jahrb. f. Mineral. 1. p. 47. 1887; vgl. Figuren in H. Hauswaldt, Interferenzerscheinungen in polarisiertem Licht. II. Taf. 72.

2) F. Cornu, Zentralbl. f. Mineral. 1907, p. 166.

3) H. Siedentopf, Verh. d. D. Physik. Ges. 1907, p. 621.

4) A. v. Lasaulx, Jahresber. d. Schles. Ges. f. Cultur 57. p. 171. 1889.

5) Vgl. Lagerhjelm, Pogg. Ann. 18. p. 404. 1828.

6) W. Voigt, Diss. Königsberg 1874, p. VII u. 39.

An anderer Stelle[1]): „Jedes Stäbchen erfährt bei einer Belastung mit einem größeren Gewicht als je zuvor in demselben Sinn eine dauernde Deformation, welche, solange die Belastung konstant bleibt, mit der Zeit einem definitiven Wert asymptotisch entgegenwächst. Ist dieser Wert erreicht, so bringt nach der Entlastung die Wiederbelastung mit demselben oder einem kleineren Gewicht als zuvor keinen Zuwachs zu der erlangten dauernden Biegung."

Wieder an anderer Stelle[2]): „Das Steinsalz, welches einer reinen *Zugkraft* gegenüber nicht merklich plastisch ist, besitzt diese Eigenschaft einem *Druck* gegenüber in sehr hohem Maße. Durch allseitig gleichen Zug wäre Steinsalz nur sehr schwer zu zerreißen."

„Die Steinsalzstäbe verdickten sich bei einseitigem Druck ganz außerordentlich — wohl auf $^5/_4$ der ursprünglichen Querdimensionen — bevor der erste Längssprung auftrat. Die Beobachtung im polarisierten Lichte zeigte das ursprünglich ganz homogene Präparat schließlich von unzähligen stark doppelbrechenden feinen Schichten parallel Granatoederflächen durchsetzt, welche offenbar durch Verschiebungen längs dieser Flächen entstanden waren ..."

„Alle Präparate, bei denen diese ... Störungen in erheblicher Stärke sichtbar waren, gaben eine ganz auffallend große Tragfähigkeit und zeigten fast ausnahmslos völlig oder teilweise matte Spaltflächen. Daß die Tragfähigkeit durch diese Störungen vergrößert wird, ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß die benutzte Orientierung der Präparate der *geringsten* Zugfestigkeit entspricht."

Nach Adams und H. Nicholson[3]) sind in gebogenen Steinsalzstäbchen die Spaltrichtungen ebenfalls gebogen, aber (im Widerspruch mit der Translationstheorie) nicht entsprechend der Krümmung der Flächen. Mit zunehmender Krümmung wird die Spaltbarkeit immer undeutlicher und geht schließlich in muscheligen Bruch über.[4])

1) W. Voigt, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 7. p. 46. 1876.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 53. p. 51. 1894.

3) F. D. Adams u. H. Nicholson, N. Jahrb. f. Mineral. II. p. 252. 1902.

4) Allerdings kommen nach F. Rinne, Zeitschr. f. Kristallogr. 50. p. 259. 1912, in der Natur durch Translation in ihrer Form veränderte Steinsalzkristalle vor, bei welchen die Spaltbarkeit nach dem Würfel einheitlich in jedem Individuum unabhängig von der Form erhalten ist.

O. Mügge (1886) vermochte Bleiglanzwürfel zu rhomboederähnlichen Gebilden mit stark windschief gebogenen Spaltungsflächen zu deformieren. Bei Pressung eines großen würfelförmigen Steinsalzkristalls zu einer dünnen Platte beobachtete ich[1]) ebenfalls gekrümmte und unregelmäßige Spaltflächen. Nach der Verschweißungstheorie könnte man wohl diese Beobachtungen deuten durch Verschweißung von Bruchstücken mit fortgesetzt sich ändernder Orientierung. Dann müßte aber nach Hagenbachs Satz von der Transkristallisation die Festigkeit geringer statt größer sein.

Auch bei der künstlichen Zwillingsbildung zeigt sich Erhöhung der Festigkeit. F. D. Adams und Coker[2]) vermochten vollkommen plastische Umformung von Marmorsäulchen von 40 mm auf 17,3 mm Höhe zu bewirken, wobei sich unter Auftreten zahlreicher Zwillingslamellen trotz der zahlreichen Schweißfugen nicht gleichgerichteter Trümmer eine erhebliche Zunahme der Festigkeit ergab.

Nach Tammann[3]) beruht die auffällige Festigkeitszunahme beim Kaltziehen eines Drahtes geradezu darauf, daß sich zahlreiche Lamellen auf den Gleitflächen *kleinster Reibung* in der Zugrichtung gegeneinander verschieben, und zwar ohne Änderung des Raumgitters. Er sagt: „Die Deformationen eines Kristalls sind unterhalb der Elastizitätsgrenze immer homogene Deformationen, d. h. Punkte gleicher Abstände in parallelen Geraden behalten gleiche, wenn auch veränderte Abstände und befinden sich nach der Deformation wiederum auf parallelen Geraden. Wächst die Deformation über die durch die Elastizitätsgrenze bestimmte hinaus, so sind die nun auftretenden Deformationen am einzelnen Kristall ebenfalls homogene Deformationen . . ."

„Die Bildung von Gleitflächen schützt einen Kristall bei starken Deformationen vor einer Verwirrung seiner regelmäßigen Raumgitterstruktur. Auch bei dem Fließen von Kristallen und Kristallkonglomeraten wird durch Bildung von Gleitflächen das Raumgitter selbst intakt erhalten, weil das Fließen

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 12. p. 318. Anm. 3. 1903. Ähnliche Versuche hat neuerdings auch F. Rinne ausgeführt.

2) F. D. Adams u. E. G. Coker, Am. Journ. of. Sc. 179. p. 465. 1910.

3) G. Tammann, Zeitschr. f. Elektrochem. 1912, p. 584; Lehrbuch der Metallographie, Leipzig 1914.

nur in den durch die Gleitflächensysteme vorgeschriebenen Richtungen vor sich gehen kann . . ."

„Es müssen sich, sowie die Deformation über die elastische hinauswächst, möglichst viele Gleitflächen im Kristall bilden; denn je größer die Zahl der Gleitflächen desselben Systems bei der Deformation ist, um so plastischer wird der Kristall sein . . ."

„Die Vorbedingung der Plastizität eines Kristalls wird man dahin zu formulieren haben, daß die Zahl der Systeme von Gleitflächen mindestens drei sein muß . . ."

„Während in einer Flüssigkeit die Bahn eines Teilchens eine Raumkurve darstellt, wird in einem Kristallkonglomerat die Bahn eines Teilchens eine Zickzacklinie sein."[1])

Richtig ist, daß zuweilen Ätzversuche bei kaltgereckten Metallen, wofür Tammann u. a. Beispiele geben, einfache oder sich durchkreuzende Streifungen erkennen lassen, die man durch Translation oder künstliche Zwillingsbildung deuten könnte; wie aber diese Deutung die auffallende Erhöhung der Elastizitätsgrenze und Festigkeit, die tatsächlich eintritt, erklären soll, bleibt unverständlich. Im Falle der Translation bei homogenen Steinsalzkristallen, wie sie von Voigt untersucht wurde, ist, da keine Raumgitteränderung erfolgt, auch kein Grund zu einer Änderung der Eigenschaften zu erkennen; Voigt beobachtete aber dennoch eine Verfestigung. Ebensowenig läßt sich die von verschiedenen Beobachtern festgestellte Verfestigung von Kalkspathkristallen, bei welchen keine ungünstig gelegenen Lamellen in Frage kommen, verstehen.

e) Schubumwandlung.

W. Voigt[2]) kommt zu dem Ergebnis: „Daß bei dem Gleiten selbst eine *innermolekulare* Umlagerung stattfinden muß, folgt schon aus Symmetriebetrachtungen. Aus dem Vorstehenden ergibt sich aber, daß der für die Aufhebung der zuvor vorhandenen Stabilität des Systems maßgebende Teil der inner-

1) Wie man sich die Verdrillung eines Stäbchens oder die Torsion einer Platte bei ausschließlicher Parallelverschiebung (Translation) oder „einfacher Schiebung" (künstlicher Zwillingsbildung) zu denken hat, wird nicht angegeben, wahrscheinlich als ausgeschlossen betrachtet, nicht in Übereinstimmung mit der Erfahrung. O. L.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 67. p. 208. 1899.

molekularen Veränderung, den wir uns *keineswegs als unbeträchtlich* zu denken haben werden, bereits bei diesen das Gleiten vorbereitenden *minimalen* Deformationen vor sich gehen muß ... Wenn, wie bewiesen zu sein scheint, minimale Deformationen beträchtliche Umlagerungen im Innern der Moleküle hervorrufen, so wird jedenfalls auch die Größe der einzelnen Moleküle nicht als verschwindend klein neben ihrem mittleren Abstand betrachtet werden dürfen."[1])

Nach E. Reusch[2]) vermag Erwärmung Zwillingslamellen, die noch nicht den ganzen Kristall durchsetzt haben, wieder zum Verschwinden zu bringen. In anderen Fällen hat man Zwillingslamellen durch den Einfluß von Wärme entstehen sehen[3]), wobei aber eine genauere Untersuchung ergeben würde, daß die vermeintlichen Zwillingslamellen *Lamellen einer neuen polymorphen Modifikation* (oder Molekülverbindung) sind, die *in regelmäßiger Orientierung gegen die vorhandenen* auftreten, wie z. B. bei der polymorphen Umwandlung von Ammoniumnitrat.[4])

Förstner[5]) gelang es, durch Schubkraft in monosymmetrischem *Feldspat* Lamellen der asymmetrischen Modifikation zu erzeugen. Andere hierher gehörige Beispiele habe ich selbst aufgefunden, bei Protokatechusäure und Chinondihydroparadicarbonsäureester[6]) und insbesondere bei Paraazophenetol.[7])

Diese Beobachtungen scheinen mir mit Sicherheit zu beweisen, daß mechanische *Schubkräfte* eine *Änderung der Moleküle* bewirken können; denn nach meiner *Theorie der molekularen (physikalischen) Isomerie* beruht polymorphe Umwandlung auf Änderung der Moleküle, nicht einfach auf Änderung des Raumgitters.

---

1) Deformation der Moleküle in der Art, daß sie sich z. B. bei fortschreitender Torsion einer Platte zu langen Fäden ausziehen würden, ist natürlich ausgeschlossen, denn dann müßten bedeutende Eigenschaftsänderungen resultieren. O. L.

2) E. Reusch, Pogg. Ann. **147**. p. 307. 1872.

3) Vgl. z. B. O. Mügge, N. Jahrb. f. Mineral. I. p. 137. 1888. — F. Rinne, Fortschr. d. Mineral. **3**. p. 159. 1913 usw.

4) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. **1**. p. 105. 1877; Molekularphysik **2**. Taf. 1.

5) H. Förstner, Zeitschr. f. Krist. **9**. p. 348. 1884.

6) O. Lehmann, Wied. Ann. **25**. p. 173. 1885.

7) Derselbe, Ann. d. Phys. **21**. p. 381. 1906.

Damit stimmen auch die Ergebnisse von W. Hort[1]), welcher bei Deformation von Eisen Latentwerden von 5—15 Proz. der mechanischen Arbeit beobachtete und dies als Umwandlungswärme deutete; ferner die Versuche von Osmond-Werth[2]), Goerens[3]) u. a., nach welchen die Lösungsgeschwindigkeit des bearbeiteten Eisens größer ist, und die von Heyn[4]), welcher sie für hartes Kupfer, Aluminium und Blei kleiner fand.

Nach Goerens (l. c.) verändert sich auch die magnetische Permeabilität von Eisen stark durch Bearbeitung, wird aber bei Erhitzung über 400° wieder größer.

Tammann[5]) beobachtete starke Schrumpfung bearbeiteter Metallamellen, z. B. von Blattgold bei Erhitzung auf bestimmte Temperaturen.[6])

Vielleicht würde eine genaue Nachprüfung der künstlichen Zwillingsbildung bei Kalkspat und der zahlreichen anderen Fälle[7]), in welchen scheinbar künstliche Zwillingsbildung beobachtet wurde, sowie bei den Metallen, die Streifung durch Deformation und Erhöhung der Festigkeit zeigen, ergeben, daß in Wirklichkeit polymorphe Umwandlung vorliegt. Freilich verlieren sich nach O. Mügge[8]) bei Chlor- und Brombaryum beim Weiterwachsen die ungewöhnlichen Flächen sehr rasch, und die Kristalle ergänzen sich zu solchen vom Habitus der natürlichen Zwillinge, was nur dann mit obiger Auffassung vereinbar

---

1) W. Hort, Mitt. u. Forschungsarb. Ver. d. Ing. 1907, Heft 41; Physik. Zeitschr. 8. p. 783. 1907.

2) F. Osmond u. H. Werth, Ann. des Mines (8) 8. p. 5. 1885.

3) A. Heyn u. E. Bauer, Mitt. d. Kgl. Materialprüfungsamts 1909, p. 57.

4) A. Martens-Heyn, Materialienkunde II. p. 303.

5) G. Tammann, Zeitschr. f. Elektrochem. 1912, p. 584, und Lehrbuch der Metallographie 1914, p. 47.

6) Seine Deutung durch Oberflächenspannung an den gegenseitigen Berührungsflächen von Zwillingslamellen, die doch nur gering sein kann, scheint mir verfehlt (vgl. p. 562).

7) Succinamid, Eisenglanz, Chlor- und Brombaryum, Titanit, Bleiglanz, Cyanit, Anhydrit, Wismuthglanz, Auripigment, Vivianit, Baryumcadmiumchlorid, Mangankaliumchlorid, Lorandit, Graphit, Molybdänglanz, Brucit, Glimmer, Koenenit, Kaliumcadmiumsulfat, Leadhillit, Thenardit, Antimon, Augit, Borazit, Korund, Wismuth, Diopsid, Eisen, Gold, Silber, Kupfer usw.

8) O. Mügge, N. Jahrb. f. Mineral. 1. p. 131. 1888; 1. p. 143. 1889.

wäre, wenn die beiden Modifikationen in ihrer Form nur sehr wenig voneinander verschieden sind, was immerhin möglich ist.

Die Studien über die Umwandlungstemperatur polymorpher Modifikationen haben mich zu der Auffassung geführt, daß diese Temperatur im Grunde eine *Sättigungstemperatur* ist, bei welcher die eine Modifikation aus der anderen, in welcher sie bereits in Lösung, d. h. als nicht-isomorphe Beimischung, in einem von der Temperatur abhängigen Mischungsverhältnis enthalten war, auskristallisiert[1]) (ähnlich wie Eis aus Wasser, welches darin ebenfalls in Lösung enthalten ist).

Auch Cohen[2]) nimmt solche Möglichkeit *partieller polymorpher Umwandlung* eines Metalles durch Schubkräfte bei der plastischen Deformation an auf Grund von Impfversuchen von hochgradig bearbeiteten Metallblättern mit nicht deformiertem Metall, welches vorwiegend aus der stabilen Modifikation besteht.[3])

Nach Smits[4]) sind polymorphe Modifikationen überhaupt stets Mischkristalle zweier Molekülarten, und die Änderung ihrer Eigenschaften bei plastischer Deformation beruht auf Änderung der Molekularkonzentration durch Druck.

Gegen diese Ansicht, sowie gegen die Annahme von J. Johnston und S. H. Adams[5]) sowie von Beilby[6]), daß die 0,8 Proz. betragende Volumvermehrung von gespritztem Wismutdraht beim Anlassen auf Bildung einer neuen polymorphen Modifikation beruhe, wendet sich G. Tammann[7]) mit großer Entschiedenheit, da „aus thermodynamischen Gründen die bei hohen Drucken stabilere Wismutphase notwendigerweise ein kleineres Volumen haben müßte als das bekannte kristallisierte Wismuth".

Auf die von mir oben gemachte Annahme, daß es sich

---

1) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle 1911, p. 150 u. 249. (Diese Stellen sind etwa 1909 geschrieben.)

2) E. Cohen, Zeitschr. physik. Chem. **71.** p. 304. 1910 und zahlreiche Arbeiten über Polymorphie von Metallen.

3) Vgl. auch P. Ludwik, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1915, p. 657.

4) A. Smits, Zeitschr. physik. Chem. **76.** p. 421. 1911.

5) J. Johnston u. S. H. Adams, Zeitschr. f. anorg. Chem. **76.** p. 201. 1912.

6) G. T. Beilby, Phil. Mag. (8) **6.** p. 261. 1904.

7) G. Tammann, Zeitschr. f. Elektrochem. 1912, p. 584; O. Faust u. G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. **75.** p. 108. 1910.

um Bildung labiler Modifikationen durch *Schubkräfte* handle, welche Tammann nicht berücksichtigt, trifft dies natürlich nicht zu. Man müßte allerdings, um die Verfestigung (Erhöhung der Elastizitätsgrenze) und Rekristallisation zu erklären, annehmen, daß solche partielle Umwandlung in labile Modifikationen bei Deformation, d. h. *die Verschiebung des Mischungsverhältnisses der Moleküle* zugunsten der letzteren *durch Schubkräfte* nur dann eintritt, wenn Einmischung der Moleküle dieser labilen Modifikationen die Plastizität vermindert.[1]) Erwärmung bedingt Rückumwandlung in die stabile weiche Modifikation, was damit übereinstimmt, daß eine bestimmte Temperatur (die Rekristallisationstemperatur) überschritten werden muß.

Auch für die zuerst besprochenen anormalen Translationserscheinungen, z. B. bei Steinsalz, erscheint die gleiche Deutung möglich, zumal, da auch hier nicht nur die doppelbrechenden Lamellen, sondern auch die Verfestigung bei Erhitzung über eine bestimmte Temperatur (bei Steinsalz 200°) verschwinden.[2])

Nach F. Pockels[3]) hat die Bildung dieser bleibenden doppelbrechenden Lamellen nichts zu tun mit der (schwachen) gleichmäßigen vorübergehenden Doppelbrechung, welche mit dem Druck entsteht und verschwindet.

J. Czochralski[4]) äußert sich bezüglich der Rekristallisation: „Die Korngröße eines verlagerten Metalles nimmt mit steigender Temperatur zu, und zwar um so mehr, je geringer die Zahl der Rekristallisationskerne, d. h. je weniger es verlagert ist."

„Bei den niedrigsten wirksamen Glühtemperaturen gelangen nur die höchst verlagerten Molekelgruppen zur Rekristallisation. Dies führt zur Bildung winziger neuer Kristallkerne in jedem ursprünglichen verlagerten Korn. Die Rekristallisation wird zunächst ähnlich wie die Kristallisation flüssiger Schmelzen ungehemmt fortschreiten können, bis sie dann an irgend welchen schwächer verlagerten Stellen auf

---

1) Vgl. auch R. Schachenmeier, Ann. d. Phys. **46**. p. 569. 1915.

2) A. Ritzel, Zeitschr. f. Kristallogr. **53**. p. 131. 1913; dazu R. Brauns, N. Jahrb. f. Mineral. **1**. p. 47. 1887 und O. Lehmann, Molekularphysik **1**. p. 127. 1888.

3) F. Pockels, Wied. Ann. **39**. p. 440. 1890.

4) J. Czochralski, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. **6**. p. 289. 1914.

nicht mehr überwindbare Richtwiderstände stößt[1]) und so ein Ende erreicht. Bei gesteigerter molekularer Beweglichkeit (Temperaturerhöhung) werden auch diese Richtwiderstände von der molekularen Richtkraft überwunden und die ihren Zwangszustand verlassenden Molekel nach Maßgabe des inneren Spannungsverlaufes umgerichtet; dies führt bei identischem Spannungsverlauf zur Angliederung neuer Molekel an die bereits vorhandenen Kristallkerne, oder, was seltener der Fall ist, zur Bildung neuer Rekristallisationszentren."

„Bei unzureichender Erwärmung braucht eine Rekristallisation und Gefügeumbildung nicht aufzutreten; die tiefgreifende Verlagerung der kleinsten Gleitteilchen bleibt dann unverändert weiter bestehen. Das Gefüge läßt in diesem Fall auch mikroskopisch keine Spuren kristallinischer Gliederung erkennen; es erscheint optisch unauflösbar."

Von W. Deutsch[2]) wurde ein gekrümmter Zinnstab der Rekristallisation unterworfen. Diese trat nur auf der gestreckten (konvexen) und gestauchten (konkaven) Seite ein, nicht in der neutralen Faser. Das sog. „Zinngeschrei", welches beim Biegen des Zinns entsteht, ist nach J. Czochralski (l. c. p. 1) lediglich durch die Bildung von (Pseudo-)Zwillingslamellen bedingt und könnte deshalb *„Zwillingsgeschrei"* heißen.

f) Regelation.

Tyndall[3]) ist zuerst auf den Gedanken gekommen, die auffällige Plastizität des Gletschereises möchte dadurch bedingt sein, daß es sich an Stellen großen Druckes in Wasser umwandelt, dieses Schmelzwasser abgepreßt wird und, dem Druck entronnen, alsbald aufs neue erstarrt. Letzteres ist zweifellos richtig und ermöglicht, die Plastizität zu verstehen ohne die Annahme einer Raumgitterstörung der Kristalle und Zertrümmerung in äußerst kleine Bruchstücke, welche der Beobachtung, daß das Gletschereis sich aus größeren homogenen Kristallkörnern zusammensetzt, widerspricht.

---

1) Solche Richtwiderstände beobachtete ich in gleicher Weise bei *Umwandlung von Mischkristallen* (z. B. Silbernitrat und Natronsalpeter), Molekularphysik **1.** p. 740. 1888.

2) W. Deutsch, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. **8.** p. 44. 1916.

3) J. Tyndall, Phil. Mag. (4) **15** u. **16.** 1858; **17.** 1859; **30.** 1865.

Spring[1]) hat versucht, diese Theorie auch auf solche Fälle auszudehnen, in welchen Erniedrigung des Schmelzpunktes durch Druck nicht stattfindet, sondern im Gegenteil Erhöhung, da er z. B. bei Wismut beobachtete, daß loses Pulver unter starkem Druck sich in ein Aggregat gröberer Kristalle verwandelt, wie wenn es unter Einfluß des Druckes die Beweglichkeit einer Flüssigkeit angenommen hätte und beim Nachlassen des Druckes wieder erstarrt wäre (vgl. p. 557, Anm. 6). Näherliegend und nicht widerlegt ist aber die Annahme, es handle sich um Umwandlung in eine polymorphe Modifikation unter Einfluß des Druckes und Rückumwandlung bei Beseitigung desselben.

Nach J. H. Poynting[2]) sowie W. Ostwald[3]) soll auch polymorphe Umwandlung oder Schmelzung unter Einfluß von *Schubkräften* (vgl. p. 569, e) in Frage kommen, und zwar soll es für jeden Stoff außer der bekannten Schmelzkurve, welche die Beziehung zwischen Temperatur und allseitigem Druck beim Gleichgewicht der flüssigen und kristallisierten Phase gibt, noch eine zweite Schmelzkurve geben, welche die Beziehung zwischen Temperatur und einseitigem Druck für diesen Fall darstellt. Experimentelle Untersuchungen von G. Tammann[4]) haben aber diese Annahme nicht bestätigt. Auch nach dem oben über die *Verfestigung* durch Schubkraft Gesagten erscheint sie durchaus unwahrscheinlich, da hier die Schubkraft im Gegenteil eine minder feste Modifikation erzeugen würde.

g) Wahre Plastizität.

Durch die dargelegten vier Theorien glaubte man zur Zeit, als ich meine Untersuchungen begann, erklären zu können, daß manche kristallinischen Stoffe wie Steinsalz, Metalle usw. sich mehr oder weniger plastisch verhalten können, obschon eine *wahre* Plastizität von Kristallen, die nur bei Störung der Raumgitteranordnung der Moleküle möglich ist, ausgeschlossen schien, da sie (der Identitätstheorie gemäß) mindestens mit

1) W. Spring, Ber. d. D. chem. Ges. **15**. p. 595. 1882.

2) J. H. Poynting, Phil. Mag. (5) **12**. p. 32. 1887 und Le Chatelier, Zeitschr. f. physik. Chem. **3**. p. 335. 1892.

3) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2) **2**. p. 374. 1897.

4) G. Tammann, Wied. Ann. **7**. p. 198. 1902.

teilweisem Übergang in polymorphe Modifikationen verbunden sein müßte und schließlichem Übergang in den amorphen Zustand, also mit Änderung der Eigenschaften des Stoffes, während die Beobachtung lehrte, daß, abgesehen von den eben besprochenen Ausnahmen, die aber niemand durch Raumgitteränderung erklärt hat, die Eigenschaften sich durch die Deformation nicht ändern. Die Unverletzlichkeit des Raumgitters galt als Axiom.

Bereits im Jahre 1873 fiel mir[1]) nun auf, daß *Gipskristalle* unbeschadet ihrer Festigkeit und Durchsichtigkeit sich unter Umständen zu Ringen biegen ließen, während sie nach der Verschweißungstheorie, die P. Groth als zutreffend annahm, eine Trübung hätten zeigen müssen. Da indes Hydrophan trotz des Gehaltes an feinen Luftbläschen durchsichtig erscheint, wenn nur letztere hinreichend klein sind, mochte Analoges auch für Gips zutreffen.

Im folgenden Jahre fand ich dieselbe Erscheinung noch auffälliger bei *Ammoniumnitrat*. *Verfestigung* wie bei Steinsalz und Metallen *wurde nicht beobachtet*. Bei konstanter Kraft mußte also die *Raumgitterstörung mit der Zeit stetig zunehmen*; es mußte Fließen eintreten wie bei zähen *Flüssigkeiten*.

Bereits die gewöhnlichen in Form rhombischer Prismen auftretenden Kristalle der zwischen $-16°$ und $+32{,}4°$ beständigen Modifikation des Ammoniumnitrats zeigen erhebliche wahre Plastizität. Ich teilte[2]) später darüber folgendes mit: „Letztere besitzen ... die merkwürdige Eigenschaft, daß sie sich, ähnlich wie ein Faden weichen Harzes, in alle möglichen Formen bringen lassen, sobald nur die Deformation hinreichend langsam geschieht. Trotz dieser Biegsamkeit sind aber die Kristalle, ganz ebenso wie ein Harzfaden, sehr spröde, und sobald durch raschen Druck oder Stoß ein kleiner Riß entsteht, setzt er sich sofort durch die ganze Masse hindurch fort und der Kristall zerspringt."

Auch aus Salpeterlösungen, welchen Ammoniumnitrat zugesetzt wurde, erhielt ich plastisch biegsame Prismen. L. c. wird darüber gesagt: „Es gelang mir nicht, den Gehalt an

1) Bei Betätigung in P. Groths mineralogischem Praktikum.

2) O. Lehmann, Diss. Straßburg 1876; Zeitschr. f. Kristallogr. 1. p. 110. 1877; Molekularphysik 1. p. 64. 1888. Hier ist ausdrücklich betont, daß das Fließen dem bei amorphen Stoffen gleicht.

Ammoniaksalz in den (Salpeter-)Kristallen über eine bestimmte Grenze zu bringen; denn sobald der Zusatz von salpetersaurem Ammoniak zur Mischung über dieses Maß vergrößert wurde, trat plötzlich ein Sprung ein, indem sich nun, anfangs zuweilen neben den ersteren Kristallen, solche von durchaus anderem Aussehen bildeten, äußerst ähnlich den gewöhnlichen der niedrigeren Temperatur entsprechenden rhombischen Kristallen des reinen salpetersauren Ammoniaks mit vorherrschender Ausbildung des Prismas von nahezu 90° mit der Pyramide, so daß das Ganze einen fast tetragonalen Habitus hatte (untergeordnet traten noch auf: ein zweites Prisma, Brachydoma, Makro- und Brachypinakoid). Noch wichtiger als diese Übereinstimmung der äußeren Form scheint mir die *Biegsamkeit der Kristalle*, welche bei diesen noch recht deutlich auftritt, wenn auch nicht ganz in der Vollkommenheit wie bei denen des reinen salpetersauren Ammoniaks."

Die Mischkristalle lassen sich anscheinend in größeren Individuen erhalten als letztere, würden also für genauere Versuche vorteilhafter sein als die reinen Kristalle.

Noch biegsamer sind die Kristalle der zwischen 32,4° und 82,8° stabilen Modifikation[1]), welche ich früher ebenfalls für rhombisch hielt, die aber neueren Bestimmungen zufolge monoklin sein soll. Man benutzt bei Ausführung des Versuchs zweckmäßig eine große Porzellanschale auf Sandband, füllt sie etwa zur Hälfte mit destilliertem Wasser, eventuell (um die Löslichkeit zu vermindern) mit Zusatz von Alkohol, und trägt beim Erwärmen so viel reines Ammoniumnitrat ein, daß die Lösung etwa bei 50° gerade gesättigt ist. Nun bedeckt man mit einer Glasplatte und läßt bis etwa 50° abkühlen. Dann haben sich vereinzelte, mehrere Zentimeter lange, nadelförmige Kristalle abgeschieden, die man am besten mit den Fingern herausnimmt und sofort biegt. Sie lassen sich etwa wie Wachsstäbchen leicht in verschiedene Formen wie Haken, Ringe usw. bringen. Längere Beobachtung ist freilich so nicht möglich, wenn nicht etwa der Versuchsraum sehr stark geheizt ist, da sie sich alsbald von selbst in die gewöhnliche Modifikation umwandeln. Bringt man sie aber rasch auf den etwas über 40° vorgewärmten Objektträger

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1. p. 107. 1877.

eines Polarisationsmikroskops, so kann man sie einige Zeit in Ruhe beobachten und sich davon überzeugen, daß sie vollkommen durchsichtig sind und keinerlei Knickung zeigen. Sowohl die Umrisse wie auch die Auslöschungsrichtungen zwischen gekreuzten Nikols sind *stetig* gekrümmt.

Besser geeignet für den Versuch sind deren Mischkristalle mit Kaliumnitrat, da schon durch geringen Zusatz von letzterem die Umwandlung derart erschwert wird, daß sich die Kristalle auch bei gewöhnlicher Temperatur lange halten.[1]) Da die großen 1—2 mm dicken Kristalle nur das Weiß höherer Ordnung zeigen und gewöhnlich auch gröbere Flüssigkeitseinschlüsse enthalten, sind sie zu optischer Prüfung nicht geeignet; denn geringe Änderungen der Doppelbrechung durch Deformation beeinflussen das Weiß höherer Ordnung nicht in merklicher Weise und treten auch nicht hervor, wenn man dasselbe etwa durch einen eingeschalteten Gipskeil zu kompensieren versucht. Auch bei spektraler Zerlegung mittels eines geeigneten Mikrospektroskops[2]), d. h. durch Beobachtung der Müllerschen Streifen, hatte ich keinen Erfolg.

Zweckmäßiger läßt man deshalb die Lösung auf einem großen Objektträger unter uhrglasförmigem Deckglas kristallisieren, wobei man ebenfalls noch lange, aber Interferenzfarben I. oder II. Ordnung zeigende einzelne Nadeln bekommen kann, nimmt dann das Deckglas ab, verbiegt die Kristalle mittels geeigneter Vorrichtungen und setzt das Deckglas wieder auf. Um das Verdunsten zu hindern, empfiehlt sich, statt Wasser Glyzerin als Lösungsmittel zu nehmen, eventuell mit Zusatz von etwas Wasser, da sich aus reinem Glyzerin die Kristalle in weniger vollkommener Form ausscheiden. Zum Verbiegen benutze ich zwei Segmente eines Uhrzahnrads, welche mit ihren Speichen ähnlich wie Präpariernadeln an lange Stiele befestigt werden. Man schiebt sie so gegeneinander, daß die Zähne ineinandergreifen, also Kristallnadeln, welche zufällig dazwischen kommen, wellenförmig ver-

1) Vermutlich wird durch den Zusatz die Umwandlungstemperatur erniedrigt; doch habe ich hierüber keine Messungen ausgeführt.

2) Dasselbe ist so eingerichtet, daß sich der Spalt mit dem Prisma beliebig über das Gesichtsfeld verschieben läßt; auch kann das Prisma zur Seite geklappt und der Spalt sofort zum vollen Gesichtsfeld erweitert werden.

bogen und schließlich in einzelne Bogenstücke zerquetscht werden. Nach mehrmaliger Wiederholung der Operation kann man sicher sein, eine größere Zahl von bogenförmig gekrümmten Kristallen in der Lösung zu haben, welche man dann nach Wiederaufsetzen des Deckglases hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften in aller Ruhe untersuchen kann.

Deutet man die der Längsachse der nicht gebogenen Nadeln parallele Auslöschungsrichtung durch kleine Striche an, so erhält man das in Fig. 1 dargestellte Strukturschema eines solchen verbogenen Kristalls, bei welchem die deformierenden Zähne durch starke Schraffierung kenntlich gemacht sind. Ich erhielt so Biegungen mit einem Krümmungsradius von weniger als 0,5 mm. Die Interferenzfarbe der Kristalle, z. B. Grün II. Ordnung, änderte sich durch die Biegung nicht.

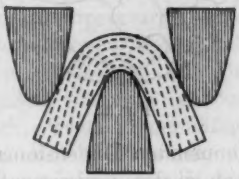

Fig. 1.

Während aber bei den einfach durch gelinden Druck mit den Fingern gebogenen Kristallen die Auslöschungsrichtungen überall den Tangenten an die stetig gekrümmten Umrisse parallel sind, ist bei der beschriebenen gewaltsamen Deformation augenscheinlich auch eine Art Zerrung eingetreten in den Gebieten zwischen zwei entgegengesetzten Zähnen, derart, daß sich die Auslöschungsrichtungen (Molekülachsen) in die Zugrichtung bzw. senkrecht dazu zu stellen suchen.[1])

Beim Ausschmieden und Auswalzen von Ammoniumnitrat (mittels eines Walzwerkes für feine Bleche) machte ich unter dem Mikroskop die Beobachtung, daß die entstandenen dünnen Lamellen mosaikartige Aggregate regellos orientierter Kristallindividuen von zuweilen nicht unerheblicher Größe darstellen, die so verbogen sind, daß sie sich lückenlos aneinander anschmiegen.[2]) (Fig. 2 mittels des Zeichenprismas gezeichnet.)

---

1) Möglicherweise steht dies in Zusammenhang mit der weiter unten zu besprechenden Erscheinung, welche ich als „erzwungene Homöotropie" bezeichnet habe.

2) Vgl. auch O. Lehmann, Ann. d. Phys. 48. p. 727. Fig. 2. 1915.

Gleiches fand ich beim Auspressen anderer weichkristallinischer Stoffe aus sehr engen Öffnungen. Durch wiederholtes Ausschmieden vermehrt sich wohl die Zahl der Bruchstellen; sie vermindert sich aber auch dadurch, daß gleichorientierte Bruchstücke zu größeren homogenen Stücken zusammenschweißen, d. h. durch Transkristallisation. So bleibt der Körper immer ein Aggregat verbogener Kristalle, welche sich lückenlos aneinanderreihen.

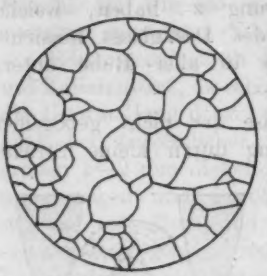

Fig. 2.

Bei der Biegung muß notwendig bald dieses, bald jenes Molekül seine normale Lage zu den benachbarten verlassen; bei den kleinen in Betracht kommenden Dimensionen ist aber anzunehmen, daß es alsbald doch wieder gewissermaßen einschnappt. Abgesehen von vereinzelten Molekülen hätte also ein schwach verbogener Kristall noch fast normale Raumgitterstruktur. Dies gibt sich z. B. dadurch zu erkennen, daß dünn ausgeschmiedete Blätter von Ammoniumnitrat bei längerem Verweilen in gesättigter Lösung bei etwas schwankender Zimmertemperatur in Kristallkörner von normaler Beschaffenheit zerfallen, indem das Lösungsmittel leicht in die Schweißfugen eindringt und diese im Fall der Untersättigung erweitert.

Es läge nahe, hieraus zu schließen, daß ein plastisch verbogener Kristall eine labile Molekularaggregation darstelle, die das Bestreben habe, in die stabile regelmäßige Raumgitterstruktur unter Vermittlung des Lösungsmittels überzugehen, wie etwa eine labile polymorphe Modifikation unter Vermittlung eines Lösungsmittels in eine stabile übergehen kann. Man müßte dann annehmen, deformierte Stellen seien leichter löslich als nicht deformierte, so daß sie von letzteren allmählich aufgezehrt werden, bis schließlich nur noch normale Molekularaggregate übrig sind. Mit den Beobachtungen an stark gekrümmten Kristallindividuen ist diese Annahme aber nicht verträglich; man muß vielmehr schließen, daß einfache *Raumgitteränderung keine Änderung der Löslichkeit* bedingt, also, wo solche doch auftritt, polymorphe Umwandlung vorliege. Zu gleichem Ergebnis haben die Beobachtungen

bei flüssigen Kristallen geführt, wo außerordentlich starke Abweichungen von normaler Raumgitteranordnung vorkommen können, z. B. radiale Anordnung um einen Punkt. Auch bei einem normalen Kristall ist die Molekülverteilung auf verschiedene Flächen verschieden; nichtsdestoweniger zeigen sich keine Unterschiede der Löslichkeit, soweit Schwankungen der Temperatur streng vermieden werden, die allerdings Aufzehren kleiner Kristalle durch große (vgl. p. 559, Anm. 5) oder, wegen Verschiedenheit der Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Flächen, Gestaltänderungen hervorbringen können.[1])

Auch Schmelz- und Umwandlungstemperaturen sowie Dampftension erleiden durch die Deformationen keine Änderungen (auch nicht durch vollkommen elastische). Das Umwandlungsprodukt ist unter Umständen ebenfalls gebogen und bei Rückumwandlung stellt sich, wegen regelmäßiger gegenseitiger Orientierung der beiden Molekülarten wie bei Schichtkristallen, die frühere Krümmung wieder her.[2]) Kanten und Flächen stark deformierter Kristalle sind ebenso wie die Auslöschungsrichtungen durchaus *stetig* gebogen und bleiben es, wenn man sie durch schwache Erwärmung allmählich zur Auflösung bringt. Beim Weiterwachsen infolge von Abkühlung treten allerdings treppenartige Zacken hervor, doch sind diese nicht durch Unstetigkeiten der Struktur bedingt, sondern dadurch, daß ähnlich wie bei der Bildung von Kristallskeletten das Wachstum nicht an der ganzen Oberfläche gleichmäßig erfolgt.

Daß *zweifellos stetige* Verkrümmung eines Kristallraumgitters möglich ist, wenn auch nicht durch mechanische Deformation, sondern durch fremde, nichtisomorphe Zusätze, die in *völlig gleichmäßiger Weise* von dem Kristall aufgenommen werden wie von einem flüssigen Lösungsmittel (van t'Hoff spricht in solchen Fällen von festen Lösungen), hatte ich schon damals häufig Gelegenheit festzustellen.[3])

---

1) Vgl. auch W. Gibbs, Thermodynamische Studien 1876, p. 234; W. Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl. 1903. p. 88; O. Lehmann, Flüssige Kristalle 1904, p. 164; Physik. Zeitschr. 7. p. 392. 1906; A. Ritzel, Zeitschr. f. Kristallogr. 49. p. 152. 1911; J. J. P. Valeton, Kgl. Sächs. Akad. 1915; O. Lehmann, Ann. d. Phys. 47. p. 836. 1915.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 56. p. 753. Fig. 2. 1906; Ann. d. Phys. 43. p. 112. 1914.

3) Derselbe, Zeitschr. f. Kristallograph. 1. Taf. 21. 1877. Eine Zusammenstellung ist in meiner Molekularphysik 1. p. 375ff. 1888, ge-

Auch in solchen Fällen wurde beim Weiterwachsen häufig Zackenbildung, verbunden mit der Entstehung feiner Risse, beobachtet (Verzweigung, Sphärolithenbildung)[1]), so daß auch bei den mechanisch verbogenen Kristallen hieraus nicht ein Schluß auf das ursprüngliche Vorhandensein von Rissen und Trümmern gezogen werden kann.

Bald nach Auffindung der biegsamen Kristalle des Ammoniumnitrats habe ich noch mehr plastische Kristalle beobachtet, z. B. solche von gelbem Phosphor, Kampfer, Wachs, Paraffin, Dreifachchlorkohlenstoff usw.)[2]; die Ammoniumnitratkristalle sind aber bisher die einzigen geblieben, bei welchen die Strukturänderungen einwandfrei beobachtet werden konnten, weil sie doppelbrechend sind, also Untersuchung im polarisierten Lichte zulassen und in genügend großen Individuen auftreten.

Die scheinbar entgegenstehende Angabe von Nernst[3]): „Die Erscheinung, daß es bis zu gewissem Grade biegsame und selbst plastische Kristalle gibt, ist seit langem bekannt", und ebenso die von Ostwald[4]): „Das Beispiel des Goldes lehrt, daß auch kristallinische feste Stoffe Plastizität besitzen können", beruhen auf Verwechslung von *scheinbarer* Plastizität, die, wie im obigen dargelegt ist, verschiedene Ursachen haben kann, und *wahrer* Plastizität, welch letztere auf *stetiger, mit der Zeit bei konstanter Kraft stetig fortschreitender Raumgitterstörung* beruht, wie sie zum erstenmal von mir bei Ammoniumnitrat beobachtet wurde. Abgesehen davon, daß kein Zitat einer älteren Beobachtung einer solchen Raumgitterstörung gegeben wird, erklären beide Autoren ausdrücklich, daß sie auch heute noch solche für ausgeschlossen halten. So sagt Nernst (l. c. p. 75): „Man wird demnach einen Kristall

---

geben. Von besonderem Interesse ist die Abbildung eines *fast ringförmig zusammengebogenen Kristalls* von Orthoquecksilberditolyl zwischen gekreuzten Nikols, Zeitschr. f. Kristallogr. 10. p. 6. Fig. 39. 1881.

1) O. Lehmann, Molekularphysik 1. p. 381. Fig. 187. 1888.

2) Derselbe, Zeitschr. f. Kristallograph. 1. p. 459, 460, 480, 482. 1877.

3) W. Nernst, Theoretische Chemie. 5. Aufl. Stuttgart 1907, p. 633 und 6. Aufl. 1909, p. 637.

4) W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, Leipzig 1909, p. 121.

definieren als einen *homogenen* Körper ... Die Voraussetzung der Homogenität, welche in dem folgenden immer festzuhalten ist, besagt, daß die physikalischen Eigenschaften nur von der Richtung, nicht vom Orte abhängen und insbesondere für alle parallelen Richtungen gleich sind." Ebenso Ostwald (l. c. p. 100): „Ungleichförmigkeiten der spezifischen Eigenschaften von Ort zu Ort sind überhaupt ausgeschlossen." Ferner die Lehrbücher der Physik, z. B. das von Riecke[1]), und die der Kristallographie, z. B. das von Groth.[2])

Zunächst habe ich[3]) das Ergebnis meiner Beobachtungen kurz dahin zusammengefaßt: „Wird ein Kristall längere Zeit hindurch einem Zwange ausgesetzt, welcher die Elastizitätsgrenze überschreitet, nicht aber die Plastizitätsgrenze erreicht, so wird durch das eintretende Fließen oder Gleiten die Symmetrie und Gleichartigkeit der inneren Struktur wahrscheinlich allmählich völlig zerstört."[4])

Zwischen der Plastizität der Kristalle und der der Harze glaubte ich einen Unterschied nur insofern vorhanden, als erstere anisotrop auch bezüglich der Plastizität sind, somit

---

1) E. Riecke, Lehrbuch der Physik. 5. Aufl. 1. p. 574. 1912. H. Deischa, Zeitschr. f. Kristallogr. 50. p. 32. 1911, schreibt: „Wie schon öfters bemerkt wurde, kann man den Begriff der Homogenität von dem Begriff des Kristalls nicht trennen, sonst wird die Ableitung der 32 Kristallklassen vollständig unmöglich." Mit besonderer Schärfe äußert sich G. Tammann an verschiedenen Stellen seiner Schriften in gleichem Sinne (z. B. „Kristallisieren und Schmelzen", 1903, p. 7; Lehrbuch der Metallographie 1914 usw.).

Der von G. Friedel u. F. Grandjean, Bull. soc. min. **33**. Nr. 8. 1910, versuchte Ausweg zu definieren: „Nous *appelons cristal* toute portion homogène de matière cristallisée" ist nicht gangbar; denn bei der *stetigen* Deformation der Kristalle sind eben auch die kleinsten Volumelemente oder Trümmer inhomogen. Auf Grund dieser Definition könnte nicht einmal die Elastizitätstheorie der Kristalle durchgeführt werden, geschweige die sonstige Kristallphysik. Unterscheidet man aber meinem Vorschlage gemäß zwischen regelmäßigen und verbogenen Kristallen, so ist die Schwierigkeit beseitigt; denn die Systematik bezieht sich natürlich nur auf die regelmäßigen Kristalle.

2) P. Groth, Physikalische Kristallographie 4. Aufl. p. 3. 1905.

3) O. Lehmann, Molekularphysik 1. p. 82. 1885.

4) Später fand ich, daß letzteres nicht zutrifft; vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 467. Fig. 3. 1889; Ann. d. Phys. 48. p. 727. Fig. 2, 1915.

bestimmte Gleitflächen (l. c. p. 66, Fig. 51), welche nicht der maximalen Schubkraft entsprechen, bevorzugt sind.

Wie oben dargelegt, dürften indes die von Reusch entdeckten Gleitflächenerscheinungen im allgemeinen komplizierterer Natur (d. h. mit polymorpher Umwandlung verbunden) sein und sich über die normale Plastizität der Kristalle überlagern. Hierfür sprechen z. B. die Versuche von Daubrée[1]) und Kick[2]), welchen es gelang, unter *allseitigem Druck*, der das Entstehen von Zugspannungen, die Risse erzeugen, verhindert, sehr weitgehende Deformationen zu erhalten[3]), sodann aber namentlich die Ergebnisse der Untersuchungen über die Änderung der Plastizität der Kristalle *mit der Temperatur*, insbesondere bei Steinsalz.

So fand L. Milch[4]), daß man ein Steinsalzstäbchen in der Weingeistflamme wie weiches Pech verdrillen kann.

A. Ritzel[5]) beobachtete, daß bei 200° die Translationsfähigkeit in der Richtung der langen (Rhombendodekaeder-) Diagonale so groß geworden ist, daß ihr gegenüber die längs der kurzen nicht mehr zur Geltung kommen kann. „Bei 400° ist das Steinsalz schon so weich geworden, daß die Gleitplatten in sich nicht mehr als starr anzusehen sind. Infolgedessen geht neben der Translation noch eine Deformation einher, wie sie ein weicher amorpher Körper auch zeigt ... *Translation und ‚ungerichtete' Deformation überlagern sich nun* ... Bei 600° macht sich die Translation beim Steinsalz überhaupt nicht mehr bemerkbar. *Es verhält sich ganz so wie ein weicher amorpher Körper* ..."

„Bei Sylvin ist im Gegensatz zu Steinsalz die kurze Rhombendodekaederdiagonale Gleitrichtung. Bei 400° verhält sich das Sylvin wie Steinsalz bei 600°. Weitere Erhitzung bis 600° ändert daran nichts."

Nach obigen Erörterungen ist dies so zu deuten, daß über 400° bei Steinsalz die partielle Umwandlung in die die Ver-

---

1) P. Daubrée, Experimentalgeologie 1867, p. 320.

2) F. Kick, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbefleißes 1890, p. 11.

3) Vgl. ferner O. Mügge (1886); Th. v. Karman, Zeitschr. d. Ver. d. Ing. p. 1749. 1911; F. S. Adams, Journ. of Geology 18. p. 489. 1910; F. Rinne, N. Jahrb. f. Mineral. 1. p. 160. 1903; 1. p. 119. 1904.

4) L. Milch, N. Jahrb. f. Mineral. 1. p. 60 1909.

5) A. Ritzel, Zeitschr. f. Kristallogr. 58. p. 127. 1913.

festigung bedingende Modifikation nicht mehr stattfinden kann und die „ungerichtete“ Plastizität die wahre Plastizität des Steinsalzes darstellt.

Weshalb diese so außerordentlich große Zunahme mit der Temperatur zeigt, ist allerdings nur verständlich durch die Annahme partieller Umwandlung in eine weichere (bei der höheren Temperatur stabile) Modifikation, aber nicht durch Wirkung der Schubkraft, sondern infolge der Temperaturerhöhung.

Wohl zuerst hat man die Zunahme der Plastizität der Kristalle mit der Temperatur bei Eis in der Nähe des Schmelzpunktes beobachtet[1]); sodann bei Kalkspat (Marmor)[2]) zwischen 300° und 400° und bei Albit[3]) in der Nähe des Schmelzpunktes. Mineralogische Beobachtungen weisen ferner auf hohe Plastizität von Quarz in höherer Temperatur (augenscheinlich nach polymorpher Umwandlung) hin.[4])

Tammann[5]), welcher Versuche über den Ausfluß fester Stoffe nach Analogie derjenigen von Tresca ausführte, fand bei Eis und anderen Stoffen ein außerordentlich starkes Anwachsen der Ausflußgeschwindigkeit mit steigender Temperatur.

Nach meiner Theorie der molekularen (physikalischen) Isomerie muß in der Tat ein Kristall, wie schon oben erwähnt (p. 572), auch Moleküle der bei höherer Temperatur stabilen Modifikationen (auch der Schmelze) enthalten, und deren relative Menge muß mit steigender Temperatur zunehmen.

Solche fremde Moleküle können vielleicht auch in dem Raumgitter wandern und die Diffusionserscheinungen hervor-

---

1) K. R. Koch, Sitzungsber. d. naturforsch. Ges. zu Freiburg i. B. 1885.

2) F. D. Adams u. J. T. Nicholson, Phil. Trans. Roy. Soc. London **195**. p. 363. 1901.

3) A. L. Day u. E. T. Allen, Amer. Journ. of Sc. **169**. p. 93. 122. 1905 und Zeitschr. f. physik. Chem. **54**. p. 33. 1906; C. Doelter, Tschermaks mineral. Mitt. **22**. p. 297. 1903.

4) H. Rosenbusch, Physiographie der massiven Gesteine 1887, p. 412; K. Futterer, Die Ganggranite usw., Diss. Heidelberg 1890, p. 33; O. Mügge, N. Jahrb. f. Mineral. B. B. **10**. p. 766. 1896; W. Salomon, ebenda **11**. p. 355. 1897; A. Bodmer-Beder, Centralbl. f. Mineral. 1900, Nr. 3; L. Milch, ebenda 1904, p. 181.

5) G. Tammann, Ann. Phys. **7**. p. 223. 1902; „Kristallisieren und Schmelzen“ 1903, p. 164.

rufen (Bildung fester Lösungen), über welche W. Roberts-Austen[1]) berichtet. Beispielsweise diffundierte Gold in Blei bei 18° in vier Jahren auf eine Strecke von 22 mm.

h) Erzwungene Homöotropie I. Art.

Bei Torsion einer Platte, wie sie Fig. 3[2]) andeutet, werden die ursprünglich würfelförmigen, in der Zeichnung abwechselnd schwarz und weiß gehaltenen Elemente in der Nähe der Achse zu langen verbogenen Prismen ausgezogen, vorausgesetzt, daß die Anisotropie der Plastizität nur eine geringe ist, der Kristall hinsichtlich des Verlaufes der Stromlinien sich also wie eine isotrope zähe Flüssigkeit verhält. Das Verhalten der schleimig-flüssigen Kristalle[3]) lehrt nun, daß bei stärkeren deformierenden Kräften nicht lediglich die gegenseitigen Richtkräfte, die die Moleküle aufeinander ausüben, maßgebend bleiben, welche das Raumgitter zu erhalten suchen, daß vielmehr die auftretenden Schubkräfte Verdrehungen der Moleküle hervorbringen können, derart, daß sich diese in *die Stellung geringsten Widerstandes* gegen die durch die Schubkräfte erzeugte rollende Bewegung einstellen, welche erreicht ist, wenn sich ihre *Achse leichtester Drehung senkrecht zur Gleitrichtung* gestellt hat, ähnlich wie die Achsen von Lenkrollen sich senkrecht zur Verschiebungsrichtung zu stellen suchen. Ich nannte diese Erscheinung „*erzwungene Homöotropie*“[4]), d. h. gewaltsame Gleich-

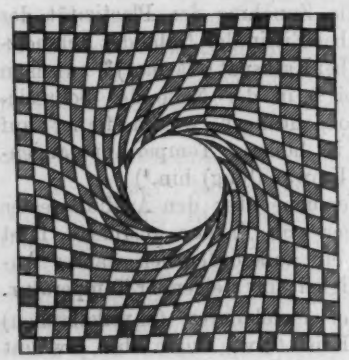

Fig. 3.

1) W. Roberts-Austen, Proc. Roy. Soc. 67. p. 101. 1900.

2) Aus J. Frick-O. Lehmann, Physik. Technik. 7. Aufl. II (2). p. 1318. Fig. 2495.

3) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 12. p. 311. 1903; „Die neue Welt der flüssigen Kristalle“ 1911. p. 186. Fig. 101; p. 189. Fig. 105 und Ann. d. Phys. 48. p. 759. 1915.

4) Derselbe, Ann. d. Phys. 12. p. 316. 1903.

richtung der Moleküle in die Stellung geringsten Widerstandes gegen die deformierenden Kräfte.

Bei dem schleimig-flüssig-kristallinischen Ammoniumoleathydrat läßt sich die erzwungene Homöotropie leicht beobachten[1]), wenn man es zwischen zwei Glasplatten bringt und diese gegeneinander verschiebt. Bei dem zähflüssigen oder festen sauren Ammoniumoleat genügt das Verstreichen mittels eines Spatels, um annähernd einheitlich auslöschende Schichten zu bekommen.[2])

Bei den plastischen Kristallen von Ammoniumnitrat ist mir bisher der Nachweis der erzwungenen Homöotropie nicht gelungen, sofern man nicht die in Fig. 1 dargestellte eigenartige Strukturänderung bei Biegung in diesem Sinne deuten will. Beim Aufstreichen erhielt ich nur loses Pulver aus Bruchstücken bestehend. Palmitinsäure, Myricin und Tripalmitin konnten dagegen mit einem Polierstahl auf Glasplatten zu sehr dünnen zusammenhängenden, fast einheitlich auslöschenden Schichten verstrichen werden. Die Auslöschungen waren nicht immer der Streichrichtung parallel.

Bei Kampfer (und Borneol), der in großen durchsichtigen Kristallen zu erhalten ist, gelang es mir, eine Art erzwungener Homöotropie zu beobachten, indem ich ihn durch den Druck einer hydraulischen Presse zwang, durch eine Stahlkapillare von 0,2 mm Durchmesser hindurchzufließen.[3]) In Rizinusöl untersucht, zeigten die austretenden Fäden mosaikartige Struktur; doch war die Auslöschung der Kristalle häufig der Achse des Fadens parallel. Durch Einlegen in gesättigte alkoholische Kampferlösung, schwaches Erwärmen und Wiederabkühlen konnte Weiterwachsen derselben bewirkt werden. Dabei ergab sich, daß diese Kristalle hexagonale Täfelchen sind, *deren Achse radial gerichtet ist.* Die Tafelebene suchte sich also beim Fließen der Rohrwand parallel zu richten, was wohl damit

1) O. Lehmann, „Die neue Welt der flüssigen Kristalle", 1911. p. 186.

2) Wahrscheinlich war auch bei ähnlichen Versuchen von D. Brewster, Trans. Roy. Soc. Edinb. **20**. p. 535. 1853; W. Haidinger, Wiss. Ber. 1859, p. 183; M. v. Seherr-Thoss, Wied. Ann. **7**. p. 270. 1879 erzwungene Homöotropie wenigstens teilweise Ursache der erzeugten einheitlichen Auslöschung. Bei heterogenen breiigen Stoffen kann allerdings auch entstehende Fluidalstruktur (vgl. p. 556, Anm. 6) diese Wirkung sowie Dichroismus hervorbringen.

3) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **48**. p. 726. 1915.

in Zusammenhang steht, daß die Kristalle Gleitflächen parallel der Tafelebene, d. h. ein Maximum der Plastizität in dieser Richtung haben. Ähnliche radiale Anordnung der optischen Achsen beobachtet man auch beim Hindurchpressen des schleimig-kristallinisch-flüssigen Ammoniumoleathydrats durch Glaskapillaren, wobei analoge leichte Verschiebbarkeit der Teilchen senkrecht zur optischen Achse (d. h. parallel zur Blättchenebene) sich geltend macht. Es ist aber nicht erzwungene Homöotropie, welche die Orientierung der Moleküle bewirkt; denn bei solcher müßten die optischen Achsen nicht radial, sondern tangential liegen[1]), vielmehr muß der Grund der *Anschmiegung*[2]) der Blättchen an die Rohrwandung in der Adsorptionskraft der letzteren gesucht werden.[3]) Im Falle des Kampfers konnte auch nicht solche erzwungene Anschmiegung in Frage kommen.

Im Gegensatz zu den Versuchen von Tresca war ferner die Strömungsgeschwindigkeit an allen Punkten des Querschnitts dieselbe, nicht in der Achse des Fadens größer und an der Wandung kleiner. Drehmomente, welche zu erzwungener Homöotropie hätten führen können, fehlten also völlig, vermutlich, weil die innere Reibung die äußere (wegen Anschmiegung der Blättchen an die Wand) bedeutend übertrifft.

Wurde in gleicher Weise ein Faden von saurem ölsauren Ammoniak[4]) aus der Stahlkapillare von 0,2 mm Durchmesser herausgepreßt, so war deutlich ein rascheres Strömen in der Achse unmittelbar an der Öffnung zu beobachten, was seitliche Ablenkung der Stromlinien zur Folge hatte, und damit die Herstellung konischer Schichtung, wie sie Fig. 4 zeigt. Die Auslöschungen waren hier also nicht parallel der Längsrichtung des Fadens, sondern um 45° gegen diese geneigt. Der Faden trat dabei in Petroleum aus, von welchem er unter Umwandlung in eine nicht doppelbrechende Masse allmählich

Fig. 4.

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 14. p. 1128. 1913. Fig. 2.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. 48. p. 735. Nr. 4. 1915.

3) Früher nannte ich die Erscheinung „*erzwungene Pseudoisotropie*"; vgl. „Die neue Welt der flüssigen Kristalle" 1911. p. 196.

4) Es war ein älteres, fast klar durchsichtiges Präparat; frisch hergestelltes verhielt sich anders.

aufgelöst wurde. Erfolgte der Austritt des Fadens in eine gesättigte Lösung von Ammoniumoleat in Alkohol, so war die Differenz der Geschwindigkeiten in der Achse und am Umfang unmerklich, demgemäß auch die Auslöschung fast parallel der Achse. Vermutlich dringt der Alkohol zwischen Faden und Rohrwandung etwas ein und vermindert die äußere Reibung.

Der zu diesen Versuchen benutzte Apparat ist in Fig. 5 dargestellt. Durch eine Schraube, die mittels eines Stahlstiftes umgedreht werden kann, wird ein gehärteter Stahlkolben in die genau passende Höhlung eines Stahlzylinders getrieben, welcher am Ende durch eine Schraube mit der eingelöteten Stahlkapillare von 0,2 mm lichter Weite verschlossen ist. Die Dichtung der Schraube wird mit Schellackkitt bewirkt. Zwischen das in dem Zylinder befindliche Ammoniumoleat und den Stempel ist zur besseren Dichtung ein Cellonscheibchen eingezwängt. Über die Stahlkapillare ist ein dichtpassender Ansatzstutzen eines runden Gefäßchens geschoben, welches unten durch eine mit Syndetikon angeklebte Glasplatte und oben durch ein Deckglas abgeschlossen ist. Der Ansatzstutzen paßt auch in die Öffnung des Rahmens der kleinen Presse, welche durch die punktiert angedeutete Klemmvorrichtung verschiebbar auf dem Objekttisch des Mikroskops befestigt ist, so daß das Ende der Kapillare in das Gesichtsfeld gebracht werden kann. Das Gefäßchen wird mit der Flüssigkeit gefüllt, in welche der Faden austreten soll. Dieselbe wird zweckmäßig von annähernd gleichem Brechungsquotienten gewählt, damit die Lichtbrechung infolge der zylindrischen Form des Fadens nicht stört.

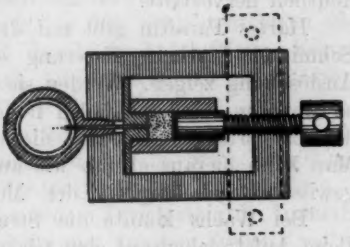

Fig. 5.

Um in gleicher Weise Fäden von Ammoniumoleathydrat zu erhalten, genügt schon eine gewöhnliche Morphiumspritze, in deren hohle Nadel man eine Stahlkapillare von 0,2 mm Durchmesser einlötet. Von erzwungener Homöotropie ist hier nichts zu bemerken; die Fäden erscheinen vielmehr infolge

äußerst zahlreicher konischer Störungen gleichmäßig trüb. Ursache ist wohl wieder ungenügende äußere Reibung.[1])

Lecithin erfordert größeren Druck zur Erzeugung von Fäden, so daß Anwendung der beschriebenen Presse zweckmäßiger ist. Die Fäden sind ebenfalls durchaus trüb und lassen keine erzwungene Homöotropie erkennen, obschon solche beim Aufstreichen mittels eines Spatels auf eine Platte deutlich hervortritt.

Hartes Paraffin gibt mit der Presse gute Fäden, die in Schmieröl deutliche Faserung erkennen lassen, aber keine Auslöschung zeigen. Werden sie in Mineralöl etwas erwärmt, so wachsen beim Abkühlen feine Blättchen unter 45° gegen die Längsrichtung heraus, die als Schraffierung erscheinen. Man kann hieraus ebenso wie aus der Faserstruktur auf eine gewisse Regelmäßigkeit der Molekularanordnung schließen.

Bei Wachs konnte die Struktur nicht erkannt werden. Beim Aufstreichen auf eine Glasplatte in sehr dünner Schicht erhält man aber größere Gebiete mit einheitlicher Auslöschung, die vermutlich auf erzwungene Homöotropie zurückzuführen sind. Es wäre freilich möglich, daß es sich um Parallelrichtung kleiner Kriställchen in einer zähen isotropen Grundmasse (Fluidalstruktur) handeln könnte, da Wachs keine einheitliche Substanz ist.

Myricin, bei welchem dieser Einwand nicht gemacht werden kann, verhält sich aber ganz ähnlich. Man kann also annehmen, daß beim Verstreichen mittels des Polierstahles genügend große Drehmomente auftreten, um erzwungene Homöotropie hervorzubringen. Leider sind die Kriställchen so klein, daß näheres Studium der optischen Änderungen nicht möglich ist.

Gleiches gilt für Glyzerinseife, die in streng geraden Fäden mit annähernd axialer Auslöschung aus der Presse austritt, während die Fäden von Ammoniumoleat und anderer Stoffe sich gleich beim Verlassen der Mündung stark krümmen. Die größere Festigkeit dürfte Ursache sein.

Da das Wesen der erzwungenen Homöotropie darin besteht, daß sich die Moleküle in die Stellung geringsten Wider-

1) Läßt man die Fäden in Petroleum oder wässeriges Ammoniak austreten, so kann man sehr gut die Bildung von Myelinformen beobachten.

standes gegen die deformierende Kraft begeben, ist zu erwarten, daß sich ihr Einfluß dahin geltend macht, daß die Plastizität (die reziproke innere Reibung) mit Zunahme der deformierenden Kraft wächst. Dies ergibt sich auch tatsächlich aus den Versuchen von Tammann[1]) über den Ausfluß von Phosphor und Eis. Bei letzterem könnte allerdings teilweise Verflüssigung mitwirken; doch lassen Beobachtungen von Drygalski, nach welchen die optischen Achsen der Körner im unteren Teile der Gletscher meist senkrecht zu den Schichtenflächen (den Blaubändern, ausgezeichnet durch große, luftfreie Körner) stehen, vermuten, daß auch hier erzwungene Homöotropie auftreten kann.[2])

Bei Metallen wird natürlich die Wirkung der erzwungenen Homöotropie kompensiert durch die oben besprochene Verfestigung infolge partieller polymorpher Umwandlung, so daß die Zähigkeit mit zunehmendem Druck steigt.[3]) Immerhin kann die Widerstandsverminderung an den Stellen, wo erzwungene Homöotropie eingetreten ist, eine Abänderung der Stromlinien hervorbringen. Aus dem tatsächlichen Eintritt solcher Anomalien beim *Prägen von Metallen*[4]) habe ich den Schluß gezogen, daß erzwungene Homöotropie auch hier, d. h. bei Deformation fester Körper, in Betracht kommt.

i) Erzwungene Homöotropie II. Art.

Schon Thomson[5]) hatte beobachtet, daß Stahldrähte durch mechanische Beanspruchung anisotrop werden. Nach E. Warburg[6]) werden Kupferdrähte durch Torsion derart anisotrop, daß sich jede Stelle wie ein Kristall des rhombischen Systems verhält, wenigstens hinsichtlich der elastischen Eigenschaften, und F. Himstedt[7]) vermochte die erzeugte Anisotropie durch Ätzung sichtbar zu machen, richtiger deren Änderung

1) G. Tammann, Ann. d. Phys. 7. p. 198. 1902.

2) Nach A. v. Obermayer gleichen Eisstrahlen vollständig Kampferstrahlen (von größerer Dicke als die oben erwähnten).

3) Vgl. auch W. C. Röntgen, Wied. Ann. 44. p. 98. 1891 und R. Ladenburg, Ann. d. Phys. 22. p. 287. 1907.

4) O. Lehmann, Die neue Welt der flüssigen Kristalle, p. 192. Figg. 108 u. 109; ferner A. Voigt, Diss. Karlsruhe 1907.

5) W. Thomson, Elasticity, Encyclop. Britannica 1878.

6) E. Warburg, Wied. Ann. 10. p. 27. 1880.

7) F. Himstedt, Wied. Ann. 17. p. 703. 1883.

da der Draht ursprünglich weich, also bereits kristallinisch war. Nach G. Tammann[1]) verbessert das Kaltziehen von Drähten mit abwechselnder Rekristallisation „die Orientierung immer mehr in dem Sinne, daß sich die Kristalliten in der Weise orientieren, daß sich ihre Gleitflächen kleinster Reibung parallel der Zugrichtung ordnen". Merkwürdigerweise ist aber damit Erhöhung der Festigkeit verbunden.

Sehr sorgfältige Studien über die Struktur kalt gereckter Metalle nach dem Ätzverfahren, welche zu dem Ergebnis führten, daß tatsächlich erzwungene Homöotropie vorliege, haben W. v. Moellendorff und J. Czochralski[2]) ausgeführt. Letzterer berichtet: „Die Kristalle werden beim Kaltrecken nicht verkleinert, sondern jeder bleibt, für sich betrachtet, ein ganzes Individuum. Das Gefüge stark gereckter Kristalle ist mikroskopisch nicht auflösbar und optisch gleichartig."

„Der von Tammann geforderte Nachweis, daß beim Kaltrecken eine Verwirrung der regelmäßigen Raumgitterstruktur eintritt, ist somit durch unwiderlegbare Tatsachen erbracht."

Nach G. T. Beilby[3]) soll beim Polieren der Metalle die Oberfläche *amorph* werden. Auch hier handelt es sich in Wirklichkeit um erzwungene Homöotropie[4]), wie Czochralski[5]) durch eingehende Versuche näher nachgewiesen hat. Man muß, um durch Ätzung die wahre Struktur eines polierten Metallstückes zu erfahren, die oberste Schicht zunächst vollständig durch ein geeignetes Lösungsmittel entfernen, wenigstens wenn das Polieren unter Anwendung von kräftigem Druck stattgefunden hat.

In allen diesen Fällen kann nun aber nach dem oben Gesagten, weil gleichzeitig Erhöhung der Festigkeit und Änderung anderer Eigenschaften der Metalle eintritt, nicht lediglich Änderung der Lage der Moleküle angenommen werden;

---

1) G. Tammann, Zeitschr. f. Elektroch. p. 584. 1912.

2) W. v. Moellendorff u. J. Czochralski, Zeitschr. d. Ver. D. Ing. 1913, p. 931; J. Czochralski, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. **6.** p. 289. 1914; **8.** p. 1. 1916.

3) G. T. Beilby, Rep. Brit. Ass. Glasgow 1902, p. 604; Proc. Roy. Soc. **72.** p. 226. 1903; **79. A.** p. 463. 1907.

4) O. Lehmann, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. **6.** p. 234. 1914.

5) J. Czochralski, Intern. Zeitschr. f. Metallogr. **8.** p. 2. 15. 1916.

man muß vielmehr weiter annehmen, die Schubkraft bedinge teilweise Umwandlung der Moleküle in solche einer anderen Modifikation und deren Einlagerung vermindere trotz der Gleichrichtung in die Lagen geringsten Widerstandes, wie bei der oben besprochenen erzwungenen Homöotropie I. Art die Plastizität, *wie wenn die Moleküle sich in die Lagen größten Widerstandes gegen die Schubkraft begäben.* Diese Erscheinung nenne ich „erzwungene Homöotropie II. Art".

k) Elastische Nachwirkung.

Die Beobachtungen über Röntgenstrahleninterferenzen in Kristallen haben zur Aufstellung der „Atomgruppierungstheorie" geführt, die die Existenz von Kristallmolekülen leugnet, so daß auch nicht von einer Umwandlung von Kristallmolekülen gesprochen werden könnte.[1]) Die Moleküle sollen in Kristallen in Atome oder gar in Elektronen und positive Ionen (Archionen, Atomkerne) aufgelöst (dissoziiert) sein, welche selbständige Raumgitter bilden, die zwar ineinandergestellt sind, aber sich unter dem Einfluß mechanischer Kräfte gegeneinander verschieben können.[2])

Röntgenogramme bei plastisch deformierten Kristallen, insbesondere Steinsalz und Koenenit[3]), haben bis jetzt nicht zu einer Entscheidung geführt. Aus den Röntgenstrahleninterferenzen scheint überhaupt nur zu folgen, daß die Abstände der Moleküle so gering sind, daß man das Ganze auch als Aggregat von ineinandergestellten Raumgittern, welche mit Atomen besetzt sind, betrachten kann. Beim absoluten Null-

1) Vgl. die ältere Literatur in O. Lehmann. Molekularphysik **2.** p. 395. 1889 und J. Beckenkamp, Statische und kinetische Kristalltheorien. Bornträger, Berlin 1915. 2. p. 583; ferner Max Born, Dynamik der Raumgitter, Leipzig 1915; O. Lehmann, Ann. d. Phys. **47.** p. 832. 1915; Physik. Zeitschr. 1916, im Druck.

2) M. Born, l. c. p. 113, kommt zu dem Ergebnis: „Der Gleichgewichtszustand darf nicht statisch, sondern muß dynamisch sein; es müssen stationäre Bewegungen im Gitter vor sich gehen, etwa in der Weise, daß Elektronen in geschlossenen Bahnen kreisen. Bereits in meiner „Molekularphysik" **2.** p. 376. 1889 habe ich auf die Möglichkeit solcher Annahmen hingewiesen und Beispiele gegeben (Fig. 531—535 und Tafel VII. Vgl. auch O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **10.** p. 553. 1909; „Die neue Welt der flüssigen Kristalle" 1911, p. 347. 366; „Prometheus" **25.** Nr. 1249, Abb. 3. 1913.

3) F. Rinne, Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **67.** p. 303. 1915.

punkt wird dies genau zutreffen[1]), und indem man weiter die Struktur der Atome berücksichtigt[2]), wird man die Vorstellung der ineinandergestellten Raumgitter auf deren Teile, die Elektronen usw., übertragen können. Um aber die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Kristalle erklären zu können, ist es doch wieder nötig, die als Atome und Moleküle bezeichneten Gruppen zusammenzufassen; man kann nicht mit Zentralkräften zwischen Elektronen auskommen. Selbst die polaren Kräfte kreisender Elektronen reichen noch nicht aus, um auch nur die Erscheinungen der vollkommenen Elastizität, das Hookesche Gesetz bei Kristallen, zu erklären. Der Übergang zur unvollkommenen Elastizität ist ferner ein so stetiger, daß in der Regel die Entscheidung darüber, ob es sich um elastische oder plastische Deformationen handelt, sehr schwierig ist. Beispielsweise ist nach W. Hort[3]) bei kristallinischem Blei und Kupfer schon in kaltem Zustand von vollkommener Elastizität keine Rede. Nach W. Voigt[4]) gilt Ähnliches auch in bestimmtem Fall für Steinsalzkristalle. Wurde bei deren Biegung die (sehr kleine) Elastizitätsgrenze überschritten, so ist für eine Biegung in entgegengesetzter Richtung die Elastizitätsgrenze Null.[5])

„Nach der Entlastung eines gebogenen Stäbchens werden in den äußeren Schichten elastische Kräfte wirksam, die den in jenen vorhandenen Rückstand und dadurch den am Stäbchen beobachteten verkleinern. Diese Tätigkeit ist die sogenannte *elastische Nachwirkung*, welche also für den Fall des Biegens von Stäben hierdurch erklärt, d. h. als ein Rückstandsphänomen erkannt ist."

Man kann auch umgekehrt sagen, daß bei Belastung die geweckten elastischen Gegenkräfte allmählich etwas erschlaffen, so daß sich die Deformation etwas fortsetzt und erst nach einiger Zeit ihren definitiven Wert erlangt. Daß aber diese

---

1) W. Nernst, Ber. d. D. Physik. Ges. 1916, p. 83.

2) K. Fajans, Physik. Zeitschr. 16. p. 476. 1915; P. Debye, Sitzungsber. Akad. München p. 1. 1915.

3) W. Hort, Physik. Zeitschr. 8. p. 783. 1907.

4) W. Voigt, Diss. Königsberg 1874.

5) Über flüssig-feste Kristalle, d. h. solche, deren Elastizitätsgrenze für eine Richtung Null ist, vgl. auch O. Lehmann, „Die scheinbar lebenden Kristalle", Eßlingen p. 68. 1907.

Erschlaffung auf plastischer Deformation beruhen soll, erscheint nicht verständlich; denn die Deformation wird beim Nachlassen der Kraft wieder *vollständig*, wenn auch erst nach einiger Zeit, rückgängig, falls, wie vorausgesetzt, die Elastizitätsgrenze nicht überschritten wurde, die Deformation also wirklich eine vollkommen elastische war.

Verständlich wird aber die elastische Nachwirkung, wenn, wie hier zur Erklärung der Verfestigung angenommen, *Mischungen von zwei oder mehr polymorphen Modifikationen* vorliegen, *deren Mengenverhältnis durch Schubkräfte geändert wird*, wobei aber die Umwandlung, die als enantiotrope Umwandlung vollkommen reversibel ist, mit *Verbrauch oder Entbindung von Wärme* verbunden ist und *mit endlicher Geschwindigkeit verläuft*, wodurch die Dauer der Nachwirkung bedingt sein kann.[1]) Auch der Einfluß der Temperatur wird verständlich, d. h. daß durch Abkühlung der Verlauf der Nachwirkung unterbrochen wird, bei Wiedererwärmung auf die frühere Temperatur aber sich fortsetzt.[2]) Die *elastische Hysteresis*[3]) dürfte sich vielleicht durch nicht vollkommen reversible Umwandlungen erklären. Die künstliche Doppelbrechung durch Druck bei vollkommen elastischer Deformation von Kristallen[4]) mag ebenfalls mit der partiellen Umwandlung der Moleküle in Verbindung stehen; denn sie beruht auf Änderung der Dielektrizitätskonstante, die eine Eigenschaft der Moleküle ist.

Da amorphe Körper meiner Theorie der molekularen Isomerie zufolge als Mischungen verschiedener Molekülarten (Modifikationen) zu betrachten sind[5]), ergibt sich weiter, daß die Erscheinungen der elastischen Nachwirkung und künstlichen Doppelbrechung bei amorphen Körpern in wesentlich

---

1) Über Versuche der Erklärung vom Standpunkt der Unveränderlichkeit der Moleküle vergleiche: W. Weber, Pogg. Ann. **34.** p. 247. 1835; **54.** p. 9. 1841; R. Clausius, Pogg. Ann. **76.** p. 46. 1849; E. Warburg, Wied. Ann. **4.** p. 232. 1878; **10.** p. 13. 1880; O. E. Meyer, Wied. Ann. **4.** p. 249. 1878; F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **119.** p. 337. 1863; **128.** p. 1. 1866; **141.** p. 481. 1870; **158.** p. 337. 1876.

2) Th. Schröder, Wied. Ann. **28.** p. 388. 1886.

3) E. Warburg u. W. Heuse, Verh. d. D. Physik. Ges. **17.** p. 206. 1915.

4) H. Bücking, Zeitschr. f. Kristallogr. **7.** p. 554. 1883; F. Pockels, Wied. Ann. **37.** p. 144. 269. 372. 1889 und **39.** p. 444. 1890.

5) O. Lehmann, Molekularphysik **1.** p. 703. 1888; **2.** p. 444. 1889.

verstärktem Maße auftreten müssen, ja sogar bei Gallerten[1]), die wie kolloidale Lösungen nicht mehr zu den homogenen, sondern zu den heterogenen Körpern zu zählen sind. In der Tat habe ich schon früher Verfestigungserscheinungen, ähnlich denjenigen bei Metalldrähten bei Schellackfäden beobachtet, die in ziemlich zähem Zustande gezogen waren. Sie zeigten beim Erwärmen in Wasser oder Glyzerin auch *Schrumpfungserscheinungen*, ehe sie flüssig wurden, ähnlich den oben (p. 571) erwähnten, die von G. Tammann bei Blattmetallen (z. B. Blattgold) beobachtet wurden. Auch hier kann nicht die Oberflächenspannung Ursache sein, sondern nur die Störung des Gleichgewichts der Moleküle, indem die durch die Schubkraft erzeugte labile Modifikation, welche die Verfestigung und Anisotropie bedingt, beim Erwärmen sich in die gewöhnliche Modifikation zurückverwandelt, jedenfalls an Menge abnimmt. Bei diesen Fäden studierte ich auch die elastische Nachwirkung, welche sich außerordentlich beträchtlich erwies, namentlich bei dem Temperaturgebiet der Schrumpfung, und welche augenscheinlich mit den molekularen Änderungen in direktem Zusammenhang stand.

Ein anderes für solche Beobachtungen besonders geeignetes Material habe ich in dem *Cellon*[2]) gefunden.

Biegt man ein Stäbchen von quadratischem Querschnitt (von etwa 1—2 mm Seitenlänge) zwischen gekreuzten Nikols derart, daß die Längsrichtung 45° mit den Nikoldiagonalen bildet, so beobachtet man ebenso wie bei dem bekannten Vorlesungsversuch nach Brewster[3]), insbesondere bei Ein-

1) O. Lehmann, l. c. 1. p. 525. 1888.

2) Cellon ist nach einem Referat in der Elektrotechn. Zeitschr. 37. p. 109. 1916 ein nach den Patenten von Dr. A. Eichengrün in Berlin von der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-A.-G. in Köln aus *Acetylhydrocellulose* und indifferenten Erweichungsmitteln hergestelltes farbloses durchsichtiges Material, welches z. B. in Form von Scheiben, ähnlich wie Glasscheiben, die auch zu gleichen Zwecken Verwendung finden, bezogen werden kann. Man kann diese Scheiben ähnlich wie Pappdeckel auf einer Tafelschere schneiden. Sie gleichen diesem auch hinsichtlich der Steifigkeit, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Erwärmen wird die Steifigkeit etwa von 50° an rasch geringer, und bei 80° schmilzt die Masse unter gleichzeitiger Entbindung von Gasblasen, d. h. unter Zersetzung. Obiger Firma verdanke ich einige Proben.

3) D. Brewster, Phil. Trans. 1815, p. 29, 60; ferner E. Verdet, Vorlesungen über die Wellentheorie des Lichtes II, p. 311. Braunschweig

schaltung eines Glimmerblättchens von Rot I. Ordnung zu beiden Seiten der in der Mitte verlaufenden neutralen Faser, Doppelbrechung entsprechend Dehnung auf der konvexen und Stauchung auf der konkaven Seite.

Zwängt man das Stäbchen in die kreisförmige Öffnung einer Metallplatte, nachdem man seine Länge so abgepaßt hat, daß es als Ring diese Öffnung (von etwa 7 mm Durchmesser) gerade ausfüllt, so erhält man (ohne Glimmerblatt) eine bunte Farbenerscheinung. Wieder sind die konvexe und konkave Seite des Ringes durch die neutrale Faser geschieden, welche als schwarzer Ring erscheint; zu beiden Seiten dieses schwarzen Ringes folgen sich farbige Ringe, die Farben I. bis III. Ordnung darstellend, durchzogen von schwarzem Kreuz, entsprechend der Lage der Nikoldiagonalen (Fig. 6). Bei Zufügung eines Glimmerblättchens erhält man natürlich im einen Quadrantenpaar Additions-, im anderen Subtraktionsfarben.

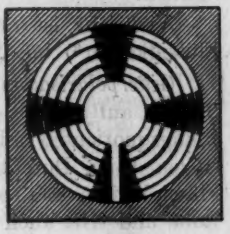

Fig 6.

Die anfänglich beträchtliche elastische Spannung verschwindet bald; es tritt völlige Relaxation ein.

Man könnte diese nun auf plastische Deformation zurückführen, d. h. auf ein Wandern der Moleküle; denn die äußere Form, die durch den einschließenden Metallring gegeben ist, bleibt während der Relaxation dieselbe. Indes an den Polarisationsfarben ändert sich nichts. Letztere ändern sich auch dann nicht, wenn man auf etwa 50° erwärmt, wobei die Relaxation sehr rasch und vollständig sich vollzieht. Nimmt man den Cellonring nach dem Erkalten aus der Form heraus, so zeigt er keinerlei Bestreben, sich zu strecken, obschon die Polarisationserscheinungen ganz dieselben sind wie zu Anfang. Die Moleküle scheinen trotzdem gewandert zu sein.

Erwärmt man nun aber den freien Cellonring über 50°, so beginnt er sich alsbald zu strecken und reckt sich nach und nach wieder zur anfänglichen Stäbchenform aus, während die Polarisationsfarben verschwinden, so daß schließlich völlig der Anfangszustand wiederhergestellt ist, wie wenn die

1887 und J. Frick-O. Lehmann, Physik. Technik. 7. Aufl. Braunschweig 1909. II (2). p. 1328. Fig. 2500.

Deformation eine *vollkommen* elastische gewesen wäre und nur äußerst langsame elastische Nachwirkung die Streckung des Stäbchens bei gewöhnlicher Temperatur verhindert hätte.

Erwärmt man den Cellonring, während er sich in der Metallform befindet, bis gegen 80°, so verschwinden die Polarisationsfarben rasch und kommen beim Abkühlen nicht wieder zum Vorschein. Nimmt man nun den Cellonring aus der Form, so streckt er sich beim Erwärmen nicht; die Deformation war nun wirklich eine plastische.

Auch durchsichtiger Bakelite, ein Kondensationsprodukt von Phenol und Formaldehyd (Phenolharz)[1]) verhält sich ähnlich.

Vielleicht ist auch die akzidentelle Doppelbrechung bei Flüssigkeiten[2]) im Grunde erzwungene Homöotropie II. Art.

Gitterpolarisation kann naturgemäß nur bei heterogenen Stoffen auftreten, deren Bestandteile sehr verschiedene Brechungsquotienten haben. H. Ambronn[3]) konnte solche feststellen beim Durchtränken von Zelloidin mit verschiedenen Flüssigkeiten. Sie spielt aber im allgemeinen nur eine geringe Rolle und tritt auch im genannten Falle nur neben der durch die Anisotropie der Teilchen bedingten Doppelbrechung auf.

Fluidalstruktur mag in vielen Fällen akzidenteller Doppelbrechung und von temporärem Dichroismus Ursache sein[4]); partielle Umwandlung durch Schubkräfte dürfte aber daneben ebenfalls eine Rolle spielen.

Bei wasserhaltigen Stoffen wie Zellulose, Nitrozellulose usw. wird eine Änderung der Moleküle bei Deformation auch durch Wasserabgabe oder Wasseraufnahme (Quellung) stattfinden können; die Erscheinungen der elastischen Nachwirkung werden dementsprechend sehr verwickelt.[5])

---

1) Zu beziehen von der Bakelite-Ges. m. b. H., Berlin W 35, Lützowstraße 33/36.

2) A. Kundt, Wied. Ann. **13**. p. 129. 1881; G. de Metz, „Scientia", Nr. 26. Paris 1906.

3) H. Ambronn, Zeitschr. f. wissensch. Mikroskopie **32**. p. 43. 1915.

4) A. Kundt, Pogg. Ann. Jubil.-Bd. p. 622. 1874.

5) Vgl. auch H. Ambronn, Wied. Ann. **34**. p. 340. 1880; Ber. d. D. Botan. Ges. **6**. p. 226. 1888; **7**. p. 103. 1889; Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 1896, 7. Dez.; H. Ambronn, Diss. Jena 1914.

Zusammenfassung.

Bei festen Kristallen, welche unter genügend starkem Zwang fließen, wie zähflüssige Kristalle, kann ebenso wie bei letzteren erzwungene Homöotropie, d. h. Parallelrichtung der Moleküle, wenigsten bezüglich einer Achse in einer durch die Fließrichtung bestimmten Lage, eintreten; doch ist diese Lage nicht immer wie bei der gewöhnlichen erzwungenen Homöotropie I. Art die des *geringsten* Widerstandes, es kann vielmehr anscheinend eine erzwungene Homöotropie II. Art eintreten, bei welcher sich einzelne Moleküle in solche einer festeren Modifikation umwandeln, deren Einlagerung die Plastizität so sehr vermindert, als hätten sich die Moleküle in die Richtung *größeren* Widerstandes begeben.[1])

1) *Anm. b. d. Korrektur.* Nachdem von Håkan Sandqvist (Arkiv f. Kemi, min. och geol. **6**. Nr. 9. 1916) in der 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure ein Stoff aufgefunden worden ist, der schon bei Zimmertemperatur mit steigendem Wassergehalt aus dem zähflüssig-kristallinischen Zustand *stetig* in den schleimig- und tropfbarflüssig-kristallinischen Zustand übergeht, wie ich mich an einer von dem Entdecker freundlichst zur Verfügung gestellten Probe überzeugen konnte, dürften an diesem Material obige Studien mit Erfolg fortgesetzt werden können, insbesondere auch darüber, ob durch Raumgitterstörung allein, welche sonst keine Änderung der Eigenschaften bedingt, Verfestigung möglich ist, oder ob sie, wie oben angenommen, nur bei gleichzeitiger teilweiser Umwandlung der Moleküle eintritt.

(Eingegangen 15. Mai 1916.)

4. *Berichtigungen zur Arbeit „Fallende Bezugssysteme vom Standpunkte des Relativitätsprinzips“; von Friedrich Kottler.*[1])

p. 486, Fig. 2 die Linie PB' ist lichtartig, daher strichliert zu zeichnen.

p. 487, Z. 20 von oben statt: „überhaupt eine Existenz“ lies: „überhaupt keine Existenz“.

p. 487, Z. 25 von oben statt: „gar keine Gerade“ lies: „gar eine Gerade“.

p. 488, Z. 16 von oben statt: $c_2^{(4)} = -\operatorname{sh} u$ lies: $c_2^{(4)} = -i \operatorname{sh} u$.

p. 489, Z. 12 und 13 von oben statt: X bzw. Y lies: $X - x_0$ bzw. $Y - y_0$.

p. 490, Z. 19 von oben statt: $X = x\, I^{(1)} c_1 + \ldots$ lies: $X = x + I^{(1)} c_1 + \ldots$

p. 493, Z. 17 von oben statt: $\mathfrak{F}' = \ldots$ lies: $b + \mathfrak{F}' = \ldots$

p. 498, Z. 8 von oben statt: $\frac{c^2}{b^2}$ lies: $\frac{c^2}{b}$.

p. 501, Z. 2 und p. 502, Z. 8 von oben statt:

$$\sum_{k,l=1}^{4} \bar{g}_{kl} \frac{d\bar{x}^{(k)}}{d\sigma} \frac{d\bar{x}^{(l)}}{d\sigma} \quad \text{lies:} \quad \sum_{k,l=1}^{4} \frac{\partial \bar{g}_{kl}}{\partial \bar{x}^{(k)}} \frac{d\bar{x}^{(k)}}{d\sigma} \frac{d\bar{x}^{(l)}}{d\sigma}.$$

p. 503, Z. 19 von oben statt: $\left(\frac{b+\mathfrak{F}'}{b^2}\right)^2$ lies: $\left(\frac{b+\mathfrak{F}'}{b}\right)^2$.

p. 506, Z. 10 von oben statt: $c\frac{\mathfrak{T}_2' - \mathfrak{T}_1'}{2}$ lies: $c\frac{\mathfrak{T}_2' - \mathfrak{T}_0'}{2}$.

p. 506, Z. 9 von unten nach $b(u - u)$ fehlt ein Beistrich.

p. 506, Z. 8 von unten nach „Entfernung“ ist der Beistrich zu entfernen.

p. 508, Z. 15 von unten statt: „enthält“ lies: „erhält“.

p. 508, Z. 4 von unten statt: $\frac{d\bar{\sigma}}{d\mathfrak{T}'}$ lies: $\frac{d\mathfrak{T}'}{d\bar{\sigma}}$.

p. 515, Z. 20 von oben statt:

$$\left(\frac{2R^2}{R^2 - r^2}\right)^2 (dx^2 + dy^2 + dz^2)\, C_0^2\, dt^2$$

lies:

$$\left(\frac{2R^2}{R^2 - r^2}\right)^2 (dx^2 + dy^2 + dz^2) - C_0^2\, dt^2.$$

p. 515, Z. 26 von oben statt: $R \operatorname{tgh} \frac{C}{2R}$ lies: $R \operatorname{tgh} \frac{\varrho}{2R}$.

---

1) F. Kottler, Ann. d. Phys. 45. p. 481. 1914. — Diese verspätete Berichtigung wolle durch die seinerzeitige Verhinderung des Verfassers infolge Felddienstleistung entschuldigt werden.

(Eingegangen 22. Juni 1916.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.